(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 4 월 6 일 (06.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/055208 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 23/12 (2006.01) *C08F 210/14* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) *C08F 4/64* (2006.01)
C08F 297/02 (2006.01) *C08F 4/46* (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/014838

(22) 국제출원일: 2022 년 9 월 30 일 (30.09.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0130757 2021 년 10 월 1 일 (01.10.2021) KR
10-2021-0130758 2021 년 10 월 1 일 (01.10.2021) KR
10-2022-0124448 2022 년 9 월 29 일 (29.09.2022) KR
10-2022-0124449 2022 년 9 월 29 일 (29.09.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 박지현 (**PARK, Ji Hyun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박정원 (**PARK, Jung Won**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김창종 (**KIM, Chang Jong**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신은지 (**SHIN, Eun Ji**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 사석필 (**SA, Seok Pil**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임슬기 (**IM, Seul Ki**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이현모 (**LEE, Hyun Mo**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김윤곤 (**KIM, Yun Kon**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP**); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2023/055208 A1

(54) **Title:** MULTI-BLOCK COPOLYMER, RESIN COMPOSITION, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭:** 다중블록 공중합체, 수지조성물 및 이의 제조방법

(57) **Abstract:** The present invention relates to a multi-block copolymer, a method for preparing same, and a thermoplastic resin composition comprising polypropylene and the multi-block copolymer. The block copolymer has excellent processability and excellent compatibility with polypropylene. Accordingly, a thermoplastic resin composition of the present invention, to which same is applied, exhibits excellent low-temperature impact strength, and thus, can be usefully used as a thermoplastic resin composition in the manufacture of products requiring high impact resistance, such as automobile parts.

(57) **요약서:** 본 발명은 다중블록 공중합체, 이의 제조방법 및 폴리프로필렌 및 상기 다중블록 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로, 상기 블록공중합체는 가공성이 우수하고, 또한 폴리프로필렌과의 상용성이 우수하여, 이를 적용한 본 발명의 열가소성 수지조성물은 우수한 저온충격강도를 나타내므로, 자동차 부품 등 높은 내충격성을 필요로 하는 제품의 제조에 열가소성 수지 조성물로서 유용하게 사용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 다중블록 공중합체, 수지조성물 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 2021년 10월 01일에 출원된 한국특허출원 제10-2021-0130757호 및 제10-2021-0130758호, 2022년 9월 29일에 출원된 한국특허출원 제10-2022-0124448호 및 제10-2022-0124449호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[2] 본 발명은 다중블록 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 폴리스티렌계 블록 및 폴리올레핀계 블록을 포함하는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[3] 블록 공중합체는 일상적인 플라스틱뿐만 아니라 첨단 장치에까지 널리 사용되는 소재로 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히, 폴리올레핀계(POs) 블록과 폴리스티렌계(PSs) 블록을 모두 포함하는 스티렌-올레핀 공중합 수지들은 내열성, 내광성, 탄성력 등이 우수한 특징이 있어 매우 다양한 기술분야에서 유용하게 사용되고 있다.

[4] 폴리올레핀-폴리스티렌 블록 공중합체, 예를 들어 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene; SEBS) 또는 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌(Styrene-Ethylene-Propylene-Styrene; SEPS)은 현재 전세계적으로 수십만톤 규모의 시장이 형성되어 있다. 대표적으로는, 스티렌-올레핀 공중합 수지 중 하나로 폴리스티렌-block-폴리(에틸렌-co-1-부텐)-block-폴리스티렌(SEBS) 삼중블록 공중합체를 예시할 수 있다. SEBS 삼중블록 공중합체는 구조 중 경질 폴리스티렌 도메인이 연질 폴리(에틸렌-co-1-부텐) 매트릭스에서 분리되어 물리적 가교 사이트로 작용하므로, 열가소성 엘라스토머 특성을 나타낸다. 이러한 특성에 따라, SEBS는 고무 및 플라스틱 등을 필요로 하는 제품군에서 더욱 광범위하게 사용되고 있으며, 그 이용 범위가 점차 확대됨에 따라 수요가 크게 증가하고 있다.

[5] 한편, 자동차 내장 소재는 고급스러운 느낌을 표현하기 위해 폴리카보네이트 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)로 이루어진 수지 조성물을 사출 후 이에 표피재를 접착하는 등의 방법이 사용되었지만 공정 과정이 복잡하고 제품의 단가가 상승한다는 문제가 있었다.

[6] 이에 따라, 폴리프로필렌(PP)을 주성분으로 하여 충격 보강재와 무기충전제를 포함하는 폴리프로필렌계 수지 조성물이 활용되었다. 폴리프로필렌은 강성과 성형 가공성이 우수하여 자동차용 내외장재 부품용 소재로 널리 활용되고

있지만 충격 강도가 약하다는 단점이 있다.

[7] 에틸렌-α-올레핀 공중합체를 사용한 폴리프로필렌계 수지 조성물은 충격 강도, 탄성률, 굴곡강도 등의 균형 잡힌 물성을 가지고 성형성이 좋으며 가격도 저렴한 장점 등을 가지지만 다양한 사용 환경에 따라 내충격성 확보에는 한계가 있다.

[8] 또한, 이외에도 스티렌계 열가소성 탄성체인 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene; SEBS)이 폴리프로필렌계 수지 조성물에 사용되었으나, SEBS는 고가이며 폴리프로필렌의 유동성을 상당히 저하시켜 유동 흐름 자국(flow mark)이나 미성형(short shot)이 발생한다는 문제가 있었다.

[9] 따라서, 폴리프로필렌의 고유동 특성을 유지하면서도 기계적 물성이 저하되지 않은 열가소성 수지 조성물의 개발이 여전히 요구되고 있는 실정이다.

[10]

[11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

[13] (특허문헌 1) 한국등록특허 10-1657925

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 우수한 가공성을 가지는, 폴리스티렌계 블록 및 폴리올레핀계 블록을 포함하는 다중 블록 공중합체를 제공하는 것이다.

[15] 본 발명의 다른 해결하고자 하는 과제는 고유동 특성을 가지면서도 저온충격강도가 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[16] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 다중블록 공중합체, 상기 다중블록 공중합체의 제조방법, 및 폴리프로필렌 및 상기 다중블록 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

[17] (1) 본 발명은 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리스티렌계 블록 및 에틸렌 유래 반복단위 및 알파올레핀계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리올레핀계 블록을 포함하는 다중블록 공중합체로서, 상기 다중블록 공중합체는 액상유사배열 상(Liquid-like ordering phase) 및 층판형 상(Lamellar phase)을 가지며, 상기 액상유사배열 상은 도메인 크기(R)가 15.0 nm 내지 22.0 nm이고, 도메인간 거리(D1)가 40.0 nm 내지 60.0 nm이며, 상기 층판형 상은 도메인 크기(T)가 2.0 nm 내지 9.0 nm이고, 도메인간 거리(D2)가 10.0 nm 내지 50.0 nm이며, 상기 도메인 크기 및 거리는 소각 X선 산란 분석법(Small Angle X-ray Scattering)에 의해 측정되는 것인 다중블록 공중합체를 제공한다.

[18] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 다중블록 공중합체는 상기 액상유사배열 상(Liquid-like ordering phase)을 다수 상(major phase)으로 가지고, 상기 층판형 상(Lamellar phase)을 소수 상(minor phase)으로 가지는, 다중블록 공중합체를

제공한다.

[19] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 알파올레핀계 단량체는 탄소수 5 내지 20의 알파올레핀계 단량체인 다중블록 공중합체를 제공한다.

[20] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 알파올레핀계 단량체는 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센 및 3,4-디메틸-1-헥센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 다중블록 공중합체를 제공한다.

[21] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 다중블록 공중합체는 상기 액상유사배열 상의 도메인 크기(R)가 15.0 nm 내지 20.0 nm인 것인 다중블록 공중합체를 제공한다.

[22] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 다중블록 공중합체는 상기 액상유사배열 상의 도메인간 거리(D1)가 43.0 nm 내지 56.0 nm인 것인 다중블록 공중합체를 제공한다.

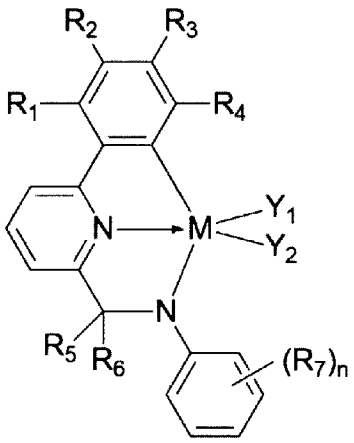
[23] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 다중블록 공중합체는 상기 층판형 상의 도메인 크기(T)가 2.0 nm 내지 5.0 nm인 것인 다중블록 공중합체를 제공한다.

[24] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 다중블록 공중합체는 상기 층판형 상의 도메인간 거리(D2)가 12.0 nm 내지 43.0 nm인 것인 다중블록 공중합체를 제공한다.

[25] (9) 본 발명은 (S1) 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 유기아연 화합물을 사슬 이동제로 에틸렌 및 알파올레핀계 단량체를 반응시켜, 폴리올레핀계 블록을 제조하는 단계; 및 (S2) 음이온 중합 개시제 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체를 상기 폴리올레핀계 블록과 반응시켜, 다중블록 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 상기 (1)의 다중블록 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[26] (10) 본 발명은 상기 (9)에 있어서, 상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 다중블록 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[27] [화학식 1]

[28] 

[29] 상기 화학식 1에서,

[30] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고,

[31] R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 이 중 인접한 둘 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[32] R_5 및 R_6는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 상기 치환은 탄소수 1 내지 12의 알킬기에 의해 치환되는 것이고;

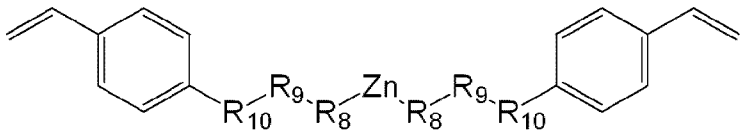
[33] R_7은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고;

[34] n은 1 내지 5이고;

[35] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 할로겐기, 치환 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 탄소수 5 내지 20의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 탄소수 5 내지 20의 아릴싸이오기, 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 탄소수 5 내지 20의 아릴실릴기, 히드록시기, 아미노기, 싸이오기, 실릴기, 시아노기, 또는 나이트로기이다.

[36] (11) 본 발명은 상기 (9) 또는 (10)에 있어서, 상기 유기아연 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 것인 다중블록 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[37] [화학식 5]

[38] 

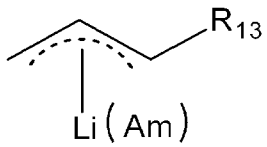
[39] 상기 화학식 5에서,

[40] R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 $-SiR_{11}R_{12}-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[41] (12) 본 발명은 상기 (9) 내지 (11) 중 어느 하나에 있어서, 상기 음이온 중합 개시제는 알릴기를 함유하는 알킬리튬 화합물을 포함하고, 상기 알릴기가 리튬과 결합된 것인 다중블록 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[42] (13) 본 발명은 상기 (12)에 있어서, 상기 알킬리튬 화합물은 하기 화학식 11로 표시되는 것인 다중블록 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[43] [화학식 11]

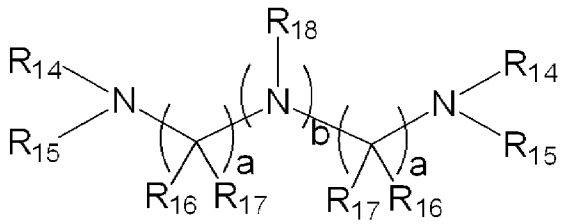
[44] 

[45] 상기 화학식 11에서,

[46] R_{13}은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[47] Am은 하기 화학식 12로 표시되는 아민계 화합물이며,

[48] [화학식 12]

[49] 

[50] 상기 화학식 12에서,

[51] R_{14} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[52] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, 상기 a 및 b는 동시에 0이 아니다.

[53] (14) 본 발명은 폴리프로필렌 및 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나의 다중블록 공중합체를 포함하는 열가소성 수지조성물을 제공한다.

[54] (15) 본 발명은 상기 (14)에 있어서, 상기 폴리프로필렌 및 다중블록 공중합체를 1:0.1 내지 1:9의 중량비로 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[55] (16) 본 발명은 상기 (14) 또는 (15)에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 하기 조건 a) 내지 c)를 만족하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다:

[56] a) 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 응력 변화(Tan delta) 피크의 높이가 0.02 내지 0.13; b) 분산상의 반경(Rv)이 0.10 ㎛ 내지 0.50 ㎛; 및 c)

유리전이온도(Tg)가 -60℃ 내지 -30℃.

[57] (17) 본 발명은 상기 (14) 내지 (16) 중 어느 하나에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 b) 분산상의 반경(Rv)이 0.10 ㎛ 내지 0.27 ㎛을 만족하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[58] 본 발명에서 제공하는 다중블록 공중합체는 우수한 가공성을 나타내므로 다중블록 공중합체를 이용한 다양한 성형품 및 수지 조성물의 제조에 유용하게 활용할 수 있다.

[59] 또한, 본 발명에서 제공하는 열가소성 수지 조성물은 폴리프로필렌 및 상기 폴리프로필렌과의 상용성이 우수한 블록공중합체를 적용하여 우수한 저온충격강도를 나타내므로, 자동차 부품 등 높은 내충격성을 필요로 하는 제품의 제조에 열가소성 수지 조성물로서 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[60] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[61] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[62]

[63] 본 명세서에서, "알킬"은 직쇄 또는 분지쇄의 탄화수소 잔기를 의미한다.

[64] 본 발명에서, "알킬"은 직쇄 또는 분지쇄의 탄화수소 잔기를 의미한다.

[65] 본 발명에서, "알케닐"은 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기을 의미한다.

[66] 본 발명에서, "아릴"은 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[67] 본 발명에서, "알킬아릴"은 상기 알킬기에 의해 치환된 아릴기를 의미한다.

[68] 본 발명에서, "아릴알킬"은 상기 아릴기에 의하여 치환된 알킬기를 의미한다.

[69] 본 발명에서, "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 20의 알킬로 치환된 실릴일 수 있으며, 예컨대 트리메틸실릴 또는 트리에틸실릴일 수 있다.

[70] 본 발명에서, "알킬아미노"는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아미노기를 의미하며, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등이 있으나, 이들 예로만 한정된 것은 아니다.

[71] 본 발명에서, "하이드로카빌"은 다른 언급이 없으면, 알킬, 아릴, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 알킬아릴 또는 아릴알킬 등 그 구조에 상관없이 탄소 및 수소로만 이루어진 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기를 의미한다.

[72] 본 명세서에서 "조성물"이란 용어는, 해당 조성물의 재료로부터 형성된 반응

생성물 및 분해 생성물뿐만 아니라 해당 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물을 포함한다.

[73] 본 명세서에서 "중합체"란 용어는, 동일 혹은 상이한 종류이든지 간에, 단량체들을 중합함으로써 제조된 중합체 화합물을 지칭한다. 이와 같이 해서 일반 용어 중합체는, 단지 1종의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상 이용되는 단독중합체란 용어, 및 이하에 규정된 바와 같은 혼성중합체(interpolymer)란 용어를 망라한다.

[74] 본 명세서에서 "공중합체"란 용어는, 적어도 2종의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 지칭한다.

[75] 본 명세서에서 소수점 "." 이하의 숫자 0은 생략하여 기재될 수 있다.

[76]

[77] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[78]

[79] **다중블록 공중합체**

[80] 본 발명의 다중블록 공중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리스티렌계 블록 및 에틸렌 유래 반복단위 및 알파올레핀계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리올레핀계 블록을 포함하는 다중블록 공중합체로서, 상기 다중블록 공중합체는 액상유사배열 상 (Liquid-like ordering phase) 및 층판형 상 (Lamellar phase)을 가지며, 상기 액상유사배열 상은 도메인 크기(R)가 15.0 nm 내지 22.0 nm이고, 도메인간 거리(D1)가 40.0 nm 내지 60.0 nm이며, 상기 층판형 상은 도메인 크기(T)가 2.0 nm 내지 9.0 nm이고, 도메인간 거리(D2)가 10.0 nm 내지 50.0 nm이며, 상기 도메인 크기 및 거리는 소각 X선 산란 분석법(Small Angle X-ray Scattering)에 의해 측정되는 것인 것을 특징으로 한다.

[81]

[82] 소각 X선 산란 분석법(small angle X-ray scattering, SAXS) 및 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 분석을 활용할 경우 중합체 및/또는 공중합체의 미세구조 및 모폴로지를 파악할 수 있다. 구체적으로, 소각 X선 산란 분석법(SAXS)을 통한 분석에서 인덱싱(indexing)을 통하여 고분자가 어떠한 상(phase)으로 존재하는 지 예상할 수 있고, 또한 SAXS 패턴의 회절 피크(diffraction peak)에 대한 모델을 가정하여 피팅(fitting)을 진행하면 특정 상(phase)에서의 도메인(domain) 크기 및 도메인간 거리 등 고분자 구조에 대한 정보를 확보할 수 있다. 또한, 이때 투과전자현미경(TEM) 이미지(image)를 함께 분석하여 고분자 모폴로지에 대해 이해할 수 있다.

[83]

[84] 본 발명의 다중블록 공중합체는, 후술하는 바와 같이 신규한 구조의 특정 전이금속 화합물을 촉매로 하여 제조된 것으로서, 상기 소각 X선 산란 분석법(SAXS)을 통한 분석에서 상기 액상유사배열 상 (Liquid-like ordering

phase)을 다수 상(major phase)으로 가지고, 상기 층판형 상 (Lamellar phase)을 소수 상(minor phase)으로 가지는 것이다. 상기 소각 X선 산란 분석법(SAXS)을 통한 분석에서 인덱싱(indexing)을 통하여 다수 상(major phase) 및 소수 상(minor phase)을 구분할 수 있으며, 소수 상(minor phase)은 다수 상(major phase)에 비하여 상대적으로 강도(intensity)가 매우 작게 나타나므로 서로 구별할 수 있다.

[85] 본 발명의 명세서에서는 상기 액상유사배열 상의 도메인 크기를 R로, 도메인간 거리를 D1으로 나타내며, 본 발명의 다중블록 공중합체가 가지는 액상 유사배열상은 상기 도메인 크기(R)가 15.0 nm 내지 22.0 nm이고, 상기 도메인간 거리(D1)가 40.0 nm 내지 60.0 nm인 것이다.

[86] 또한, 본 발명의 일례에 따른 다중블록 공중합체에 있어서, 상기 액상유사배열 상의 도메인 크기(R)는 구체적으로, 15.0 nm 이상, 15.2 nm 이상, 15.5 nm 이상, 내지 22.0 nm 이하, 21 nm 이하, 20.5 nm 이하, 20.0 nm 이하, 19.5 nm 이하, 19.0 nm일 수 있고, 더욱 구체적으로 15.0 nm 내지 20.0 nm, 15.0 nm 내지 19.0 nm, 15.5 nm 내지 20.0 nm, 또는 15.5 nm 내지 19.0 nm 일 수 있다.

[87] 또한, 본 발명의 일례에 따른 다중블록 공중합체에 있어서, 상기 액상유사배열 상의 상기 도메인간 거리(D1)는 구체적으로, 40.0 nm 이상, 40.5 nm 이상, 41.0 nm 이상, 41.5 nm 이상, 42.0 nm 이상, 42.5 nm 이상, 43.0 nm 이상 내지 59.0 nm 이하, 58.0 nm 이하, 57.0 nm 이하, 56.0 nm 이하, 55.5 nm 이하, 55.0 nm 이하일 수 있고, 더욱 구체적으로 42.5 nm 내지 56.0 nm, 42.5 nm 내지 55.5 nm, 42.5 nm 내지 55.0 nm, 43.0 nm 내지 56.0 nm 또는 43.0 nm 내지 55.0 nm일 수 있다.

[88] 본 발명의 명세서에서는 상기 층판형 상의 도메인 크기는 T로, 도메인간 거리는 D2로 나타내며, 본 발명의 다중블록 공중합체가 가지는 층판형 상은 상기 도메인 크기(T)가 2.0 nm 내지 9.0 nm이고, 상기 도메인간 거리(D2)가 10.0 nm 내지 50.0 nm인 것이다.

[89] 또한, 본 발명의 일례에 따른 다중블록 공중합체에 있어서, 상기 층판형 상의 도메인 크기(T)는 구체적으로 2.0 nm 내지 8.0 nm, 2.0 nm 내지 7.0 nm, 2.0 nm 내지 6.0 nm, 2.0 nm 내지 5.0 nm, 2.0 nm 내지 4.5 nm, 2.2 nm 내지 8.0 nm, 2.2 nm 내지 7.0 nm, 2.2 nm 내지 6.0 nm, 2.2 nm 내지 5.0 nm, 2.2 nm 내지 4.5 nm일 수 있고, 더욱 구체적으로 2.2 nm 내지 4.0 nm일 수 있다.

[90] 또한, 본 발명의 일례에 따른 다중블록 공중합체에 있어서, 상기 층판형 상의 도메인간 거리(D2)는 구체적으로 10.0 nm 이상, 10.5 nm 이상, 11.0 nm 이상, 11.5 nm 이상, 12.0 nm 이상 내지 48.0 nm 이하, 46.0 nm 이하, 45.0 nm 이하, 44.0 nm 이하, 43.0 nm 이하일 수 있고, 더욱 구체적으로 11.0 nm 내지 44.0 nm, 11.5 nm 내지 44.0 nm, 12.0 nm 내지 44.0 nm, 또는 12.0 nm 내지 43.0 nm일 수 있다.

[91] 전술한 바와 같이 상기 도메인 크기 및 도메인간 거리는 소각 X선 산란 분석법(Small Angle X-ray Scattering)에 의해 측정되는 것으로, 상기 도메인 크기 및 상기 도메인간 거리 범위는 본 발명의 다중블록 공중합체의 미세구조에 대한 정보로서 본 발명의 다중블록 공중합체를 본질을 특정하기 위한 것이다.

[92] 본 발명의 다중블록 공중합체가 가지는 액상유사배열 상 및 층판형 상은 각각 상기 도메인 크기 및 상기 도메인간 거리 범위를 만족할 수 있으며, 이를 만족하는 본 발명의 다중블록 공중합체는 우수한 가공성을 나타낼 수 있다.

[93] 본 발명의 다중블록 공중합체가 나타내는 우수한 가공성은 폴리프로필렌과 혼합한 열가소성 수지 조성물을 제조했을 때, 제조된 수지 조성물의 용융유동지수를 통해 확인될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 본 발명의 다중블록 공중합체는 폴리프로필렌과 혼합하여 수지 조성물을 제조할 때, 상기 폴리프로필렌과 우수한 혼합성을 발휘하므로 제조된 수지 조성물이 우수한 유동 특성을 유지할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 다중블록 공중합체는 폴리프로필렌과 1:0.11 내지 1:9의 중량비로 혼합하여 수지 조성물을 제조했을 경우, 제조된 수지 조성물이 20 g/10min 내지 100 g/10min의 용융유속(MFR. 230℃, 2.16 kg)을 나타낼 수 있다. 상기 용융유속은 상기 폴리프로필렌 및 다중블록 공중합체를 1:0.11 내지 1:4, 1:0.11 내지 1:3, 1:0.11 내지 1:2.4, 1:0.11 내지 1:1.5, 1:0.11 내지 1:1, 1:0.17 내지 1:1.5, 1:0.17 내지 1:1, 더욱 구체적으로 1:0.17 내지 1:0.25의 중량비로 포함하는 열가소성 수지 조성물이 나타내는 용융유속일 수 있다.

[94] 상기 수지 조성물의 상기 폴리프로필렌 및 다중블록 공중합체를 1:0.25의 중량비로 포함할 경우, 상기 용융유속은 구체적으로 20 g/10 min 이상, 20.5 g/10 min 이상, 21.0 g/10 min 이상, 내지 100 g/10 min 이하, 90 g/10 min 이하, 80 g/10 min 이하, 70 g/10 min 이하, 60 g/10 min 이하, 50 g/10 min 이하, 40 g/10 min 이하, 30 g/10 min 이하일 수 있다. 상기 용융유속은 ASTM-D 1238에 따라 230℃, 2.16kg 하중의 조건으로 측정한 것이다.

[95]

[96] 상기 다중블록 공중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 100,000 g/mol 내지 300,000 g/mol이고, 구체적으로 105,000 g/mol 이상, 300,000 g/mol 이하, 250,000 g/mol 이하일 수 있으며, 더욱 구체적으로 120,000 g/mol 내지 240,000 g/mol일 수 있다.

[97] 상기 다중블록 공중합체의 분자량 분포(PDI)는 1.5 내지 3.0일 수 있고, 구체적으로 1.55 이상, 1.6 이상, 1.65 이상, 내지 2.8 이하, 2.6 이하, 2.5 이하, 2.3 이하, 2.0 이하일 수 있으며, 더욱 구체적으로 1.65 내지 2.0일 수 있다.

[98] 상기 분자량 분포는 (중량평균 분자량)/(수평균 분자량)의 비로부터 계산된 것이며, 상기 중량평균 분자량과 수평균 분자량은 겔 투과형 크로마토그래피(GPC; gel permeation chromatography)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이다.

[99] 본 발명의 다중블록 공중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리스티렌계 블록 및 에틸렌 유래 반복단위 및 알파올레핀계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리올레핀계 블록을 포함하는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체이며, 상기 알파올레핀계 단량체는 탄소수 5 내지 20의 알파올레핀일 수 있고, 구체적으로 탄소수 5 내지 14인

알파올레핀일 수 있다.

[100] 상기 알파올레핀계 단량체의 예로는 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센(1-decene), 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센 및 3,4-디메틸-1-헥센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있고, 구체적으로 1-헥센일 수 있다.

[101]

[102] **다중블록 공중합체의 제조방법**

[103] 본 발명의 다중블록 공중합체의 제조방법은 (S1) 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 유기아연 화합물을 사슬 이동제로 에틸렌 및 알파올레핀계 단량체를 반응시켜, 폴리올레핀계 블록을 제조하는 단계; 및 (S2) 알킬리튬 화합물 및 아민계 화합물의 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체를 상기 폴리올레핀계 블록과 반응시켜, 다중블록 공중합체를 제조하는 단계를 포함한다.

[104]

[105] <u>단계 (S1)</u>

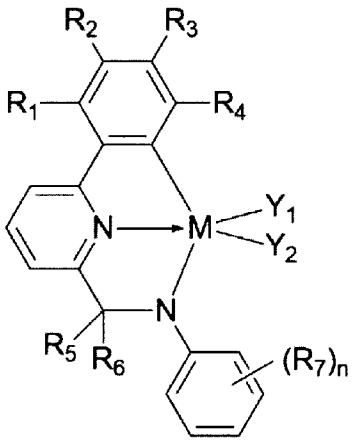
[106] 단계 (S1)은 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 유기아연 화합물을 사슬 이동제로 에틸렌 및 알파올레핀계 단량체를 반응시켜, 폴리올레핀계 블록을 제조하는 단계이다.

[107] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 촉매는 배위 사슬 전달 중합을 통해 올레핀계 중합체를 성장시키기 위한 촉매로서, 주촉매인 전이금속 촉매과 조촉매를 포함하는 촉매 조성물일 수 있다.

[108]

[109] 본 발명에서 상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[110] [화학식 1]

[111] 

[112] 상기 화학식 1에서,

[113] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고,

[114] R_1 내지 R_4은 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 이 중 인접한 둘 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

[115] R_5 및 R_6는 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 상기 치환은 탄소수 1 내지 12의 알킬기에 의해 치환되는 것이고,

[116] R_7은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

[117] n은 1 내지 5이고,

[118] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 할로겐기; 치환 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 알키닐기; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기; 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기; 탄소수 1 내지 20의 알콕시기; 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 아릴옥시기; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기; 탄소수 5 내지 20의 아릴아미노기; 탄소수 1 내지 20의 알킬싸이오기; 탄소수 5 내지 20의 아릴싸이오기; 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기; 탄소수 5 내지 20의 아릴실릴기; 히드록시기; 아미노기; 싸이오기; 실릴기; 시아노기; 또는 나이트로기이다.

[119]

[120] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, M은 Hf일 수 있다.

[121] 또한, 구체적으로 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4은 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 이 중 인접한 둘 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 또는, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기로서, 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 방향족 고리를 형성하고, 상기 R_3 및 R_4는 수소일 수 있다.

[122] 또한, 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_5 및 R_6는 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 상기 치환은 탄소수 1 내지 6의 알킬기에 의해 치환되는 것일 수 있다.

[123] 또한, 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_7은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있다.

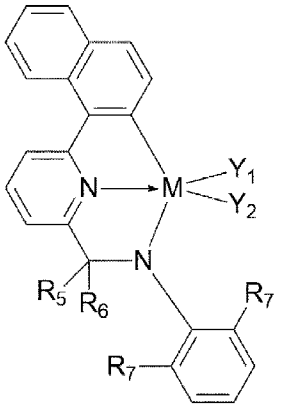
[124] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, n은 1 내지 3, 바람직하게는 2일 수 있다.

[125] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[126]

[127] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[128] [화학식 1a]

[129] 

[130] 상기 화학식 1a에서,

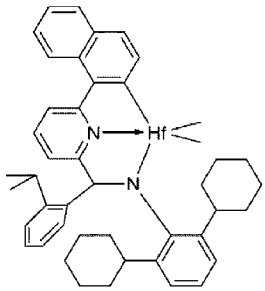
[131] M, R_5 내지 R_7, Y_1 및 Y_2는 앞에서 정의한 바와 동일하다.

[132]

[133] 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물은 구체적으로 하기 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않고 화학식 1에 해당하는 모든 전이금속 화합물이 본 발명에 포함된다.

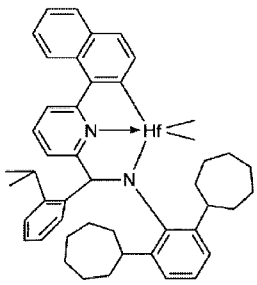
[134]

[135] [화학식 1-1]

[136] 

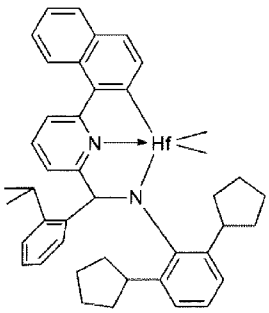
[137] [화학식 1-2]

[138]

[139] * 

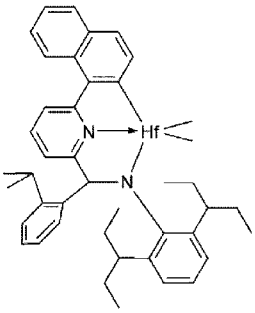
[140] [화학식 1-3]

[141]



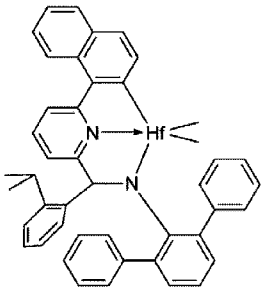
[142] [화학식 1-4]

[143]



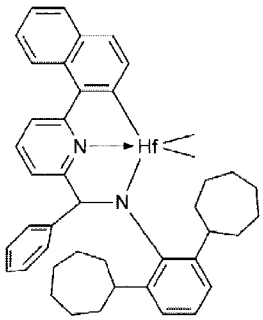
[144] [화학식 1-5]

[145]



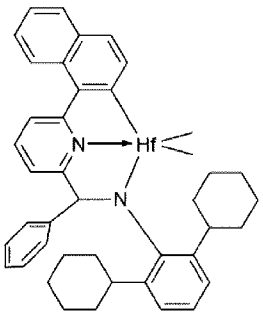
[146] [화학식 1-6]

[147]

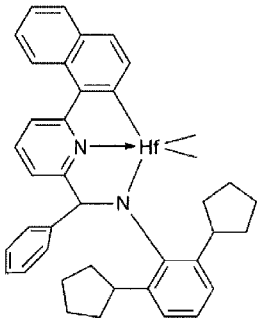


[148] [화학식 1-7]

[149]



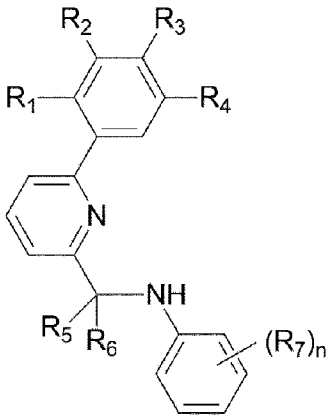
[150] [화학식 1-8]

[151] 

[152]

[153] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물을 제공한다.

[154] [화학식 2]

[155] 

[156] 상기 화학식 2에서,

[157] R_1 내지 R_4은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 이 중 인접한 둘 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

[158] R_5 및 R_6는 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 상기 치환은 탄소수 1 내지 12의 알킬기에 의해 치환되는 것이고,

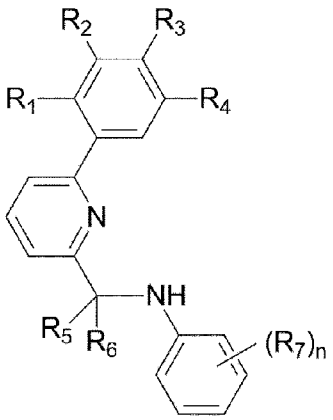
[159] R_7은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

[160] n은 1 내지 5이다.

[161]

[162] 즉, 본 발명의 전이금속 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 리간드 화합물 및 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

[163] [화학식 2]

[164] 

[165] [화학식 3]

[166] $M(Y_1Y_2)_2$

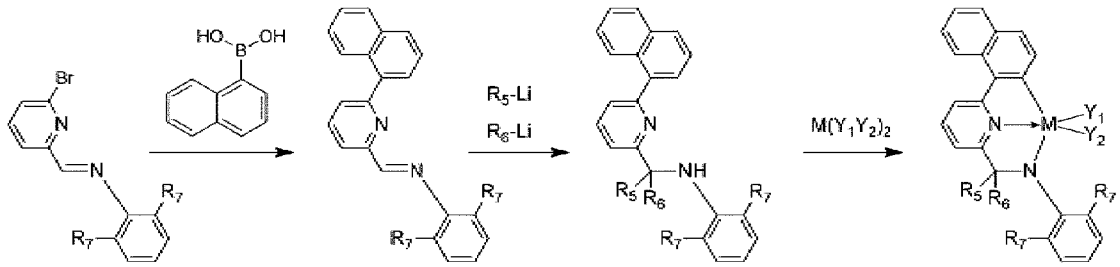
[167] 상기 식에서,

[168] R_1 내지 R_7, M, Y_1 및 Y_2는 앞에서 정의한 바와 동일하다.

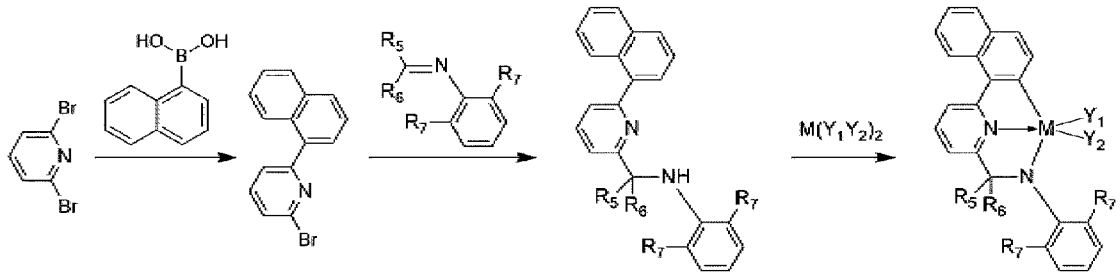
[169]

[170] 한편, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 제조할 때 아래와 같은 과정에 의하여 반응을 수행할 수 있다.

[171] [반응식 1]

[172] 

[173] [반응식 2]

[174] 

[175]

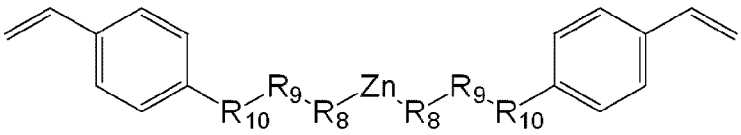
[176] 본 발명에서, 상기 유기 아연 화합물은 사슬 이동제(chain transfer agent)로 사용되어 중합 반응에서 제조 시 사슬 이동이 이루어지도록 하여 공중합체가 제조되도록 유도하는 물질로서, 상기 사슬 전달제는 배위 사슬 전달 중합에 의한 블록 공중합체 제조용 사슬 전달제일 수 있다.

[177]

[178] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 사슬 전달제는 하기 화학식 5로 표시되는 유기

아연 화합물을 포함할 수 있고, 구체적으로 상기 사슬 전달제는 하기 화학식 5로 표시되는 유기 아연 화합물을 96 몰% 이상 포함할 수 있으며, 바람직하게는 하기 화학식 5로 표시되는 유기 아연 화합물 이외의 부반응 생성물을 포함하지 않는 것일 수 있다.

[179] [화학식 5]

[180] 

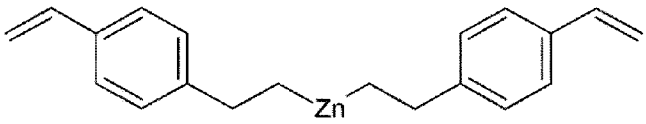
[181] 상기 화학식 5에서,

[182] R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 $-SiR_{11}R_{12}-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.

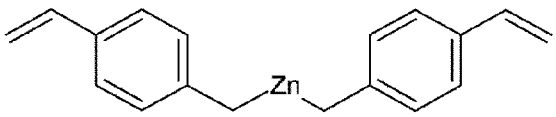
[183] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 5에서, R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1의 알킬렌기 또는 $-SiR_{11}R_{12}-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1의 알킬기일 수 있다.

[184] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 5로 표시되는 유기 아연 화합물은 하기 화학식 5-1 내지 5-4로 표시되는 유기 아연 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있으며, 바람직하게는 화학식 5-3 및 5-4 중 어느 하나일 수 있다.

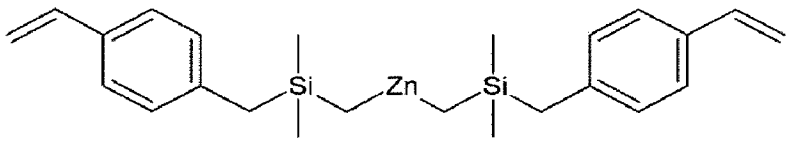
[185] [화학식 5-1]

[186] 

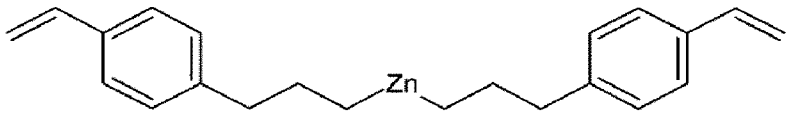
[187] [화학식 5-2]

[188] 

[189] [화학식 5-3]

[190] 

[191] [화학식 5-4]

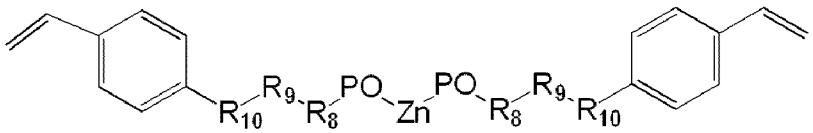
[192] 

[193] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 사슬 전달제는 상기 화학식 5의 유기 아연 화합물을 바람직하게 97 몰% 이상 포함할 수 있고, 더 바람직하게 98 몰% 이상, 또는 99 몰% 이상 포함될 수 있으며, 가장 바람직하게는 유기 아연 화합물

이외의 부반응 생성물을 포함하지 않을 수 있다. 이는 화학식 5로 표시되는 유기 아연 화합물 이외의 이합체 등의 부반응 생성물은 물론, 염소 또는 마그네슘이 포함된 불순물도 포함하지 않는 것을 의미한다. 즉, 상기 사슬 전달제는 상기 화학식 5로 표시되는 유기 아연 화합물만을 포함하는 것일 수 있다.

[194] 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 상기 화학식 5의 유기아연 화합물을 사슬 이동제로 에틸렌 및 알파올레핀계 단량체를 반응시킬 경우, 상기 유기 아연 화합물의 아연(Zn)과 R_{10} 사이에 상기 에틸렌 및 알파올레핀계 단량체가 삽입되면서 중합이 이루어질 수 있다. 본 발명의 다중블록 공중합체의 제조방법의 일례에 있어서, 상기 유기아연 화합물로서 상기 화학식 4의 화합물을 사용하여 에틸렌 및 알파올레핀계 단량체를 반응시켜 폴리올레핀계 블록을 제조하는 경우 올레핀계 중합체 블록 중간체가 제조되며, 상기 올레핀계 중합체 블록 중간체의 일례는 하기 화학식 6으로 나타낼 수 있다.

[195] [화학식 6]

[196] 

[197] 상기 화학식 6에서, R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 $-SiR_{11}R_{12}-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, PO는 올레핀계 중합체 블록일 수 있다.

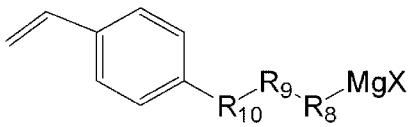
[198]

[199] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 아연 화합물은 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약(Grignard reagent)을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 그리나드 시약과 아연 화합물을 반응시켜 상기 화학식 5로 표시되는 유기 아연 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있고, 상기 아연 화합물은 알킬아연 알콕사이드일 수 있다.

[200] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 아연 화합물 제조방법에 따라 제조된 상기 화학식 5로 표시되는 유기 아연 화합물은 단일 화합물로 합성되어 이합체 등의 부반응 생성물을 포함하지 않고, 나아가, 촉매독으로 작용할 수 있는 염소가 포함된 불순물, 예컨대 염화 유기 아연(R-Zn-Cl)을 포함하지 않게 된다. 또한, 상기 유기 아연 화합물 제조방법에 따라 상기 화학식 5로 표시되는 유기 아연 화합물을 제조하는 경우, 단일 화합물로 합성되어 합성 재현성이 우수한 효과가 있다. 한편, 유기 아연 화합물을 제조함에 있어서, 본 발명과 같이, 부반응 생성물과 불순물을 포함하지 않기 위해서는 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약(Grignard reagent)과 아연 화합물을 선택하는 것이 중요할 수 있다.

[201] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약은 하기 화학식 7로 표시되는 것일 수 있다.

[202] [화학식 7]

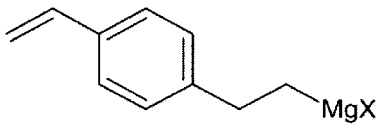
[203] 

[204] 상기 화학식 7에서, R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 -$SiR_{11}R_{12}$-이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, X는 할로겐기일 수 있다.

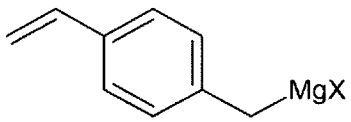
[205] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 7에서, R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1의 알킬렌기 또는 -$SiR_{11}R_{12}$-이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1의 알킬기일 수 있다.

[206] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 7로 표시되는 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약은 하기 화학식 7-1 내지 7-4로 표시되는 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

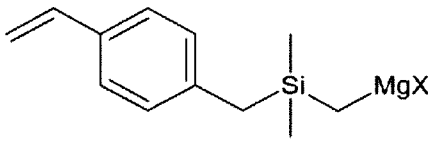
[207] [화학식 7-1]

[208] 

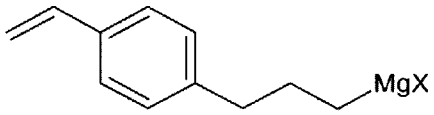
[209] [화학식 7-2]

[210] 

[211] [화학식 7-3]

[212] 

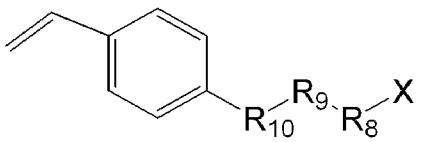
[213] [화학식 7-4]

[214] 

[215] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 7로 표시되는 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약은 R_8에 할라이드(-X)가 치환된 할라이드물과 마그네슘, 구체적인 예로 마그네슘 분말 또는 마그네슘 금속과의 반응을 통해 제조된 것일 수 있다.

[216] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 7로 표시되는 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약은 하기 화학식 8로 표시되는 화합물과 마그네슘, 구체적인 예로 마그네슘 분말 또는 마그네슘 금속과의 반응을 통해 제조된 것일 수 있다.

[217] [화학식 8]

[218] 

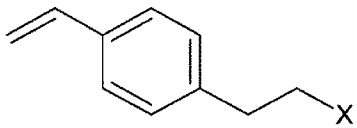
[219] 상기 화학식 8에서, R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 -$SiR_{11}R_{12}$-이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, X는 할로겐기일 수 있다.

[220] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 8에서, R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기 또는 -$SiR_{11}R_{12}$-이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, X는 할로겐기일 수 있다.

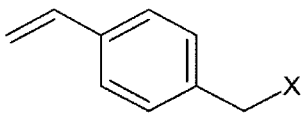
[221] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 8에서, R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1의 알킬렌기 또는 -$SiR_{11}R_{12}$-이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1의 알킬기이고, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 할로겐기일 수 있다.

[222] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은 하기 화학식 8-1 내지 8-4로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

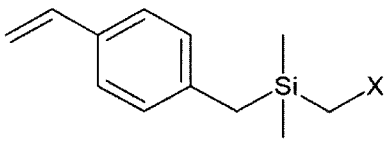
[223] [화학식 8-1]

[224] 

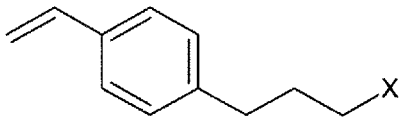
[225] [화학식 8-2]

[226] 

[227] [화학식 8-3]

[228] 

[229] [화학식 8-4]

[230] 

[231] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 7로 표시되는 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약이 제조될 때, 상기 화학식 8로 표시되는 화합물과, 마그네슘 분말 또는 마그네슘 금속과의 반응은 몰비를 기준으로 상기 화학식 8로 표시되는 화합물 1 몰 대비 마그네슘 분말 또는 마그네슘 금속의 과량의

몰비, 즉 1 몰 초과의 몰비로 실시될 수 있고, 이 경우 상기 화학식 8로 표시되는 화합물을 50 몰% 이상, 60 몰% 이상, 70 몰% 이상, 80 몰% 이상, 90 몰% 이상, 95 몰% 이상, 또는 99 몰% 이상을 상기 화학식 7로 표시되는 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약으로 전환할 수 있다.

[232] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 8로 표시되는 화합물과, 마그네슘 분말 또는 마그네슘 금속과의 반응은 몰비를 기준으로 1:1 초과 내지 1:10, 1:1 초과 내지 1:5, 1:1 초과 내지 1:2, 또는 1:1.01 내지 1:1.60의 몰비로 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 상기 화학식 7로 표시되는 스티렌 잔기를 함유하는 그리나드 시약으로의 전환율이 높으면서도, 반응 후 잔여 마그네슘의 함량을 최소화하여 잔여 마그네슘 분말 또는 마그네슘 금속을 제거하기 용이할 수 있다.

[233] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아연 화합물은 유기 아연 화합물을 제조함에 있어서, 아연을 기준으로 아연에 동일한 종류의 2개의 유기기가 치환되도록 유도할 수 있는 아연 화합물일 필요가 있다. 이에, 염화아연($ZnCl_2$)이 쉽게 고려될 수 있으나, 아연 화합물로 염화아연을 이용하는 경우, 촉매독으로 작용할 수 있는 염소가 포함된 불순물(예컨대, 알킬염화아연)들이 잔류하는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서는 상기 아연 화합물로 알킬 아연 알콕사이드를 이용한다.

[234] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 알킬 아연 알콕사이드의 알킬기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 또는 에틸기일 수 있고, 상기 알콕사이드기는 탄소수 1 내지 10의 알콕사이드기, 탄소수 1 내지 5의 알콕사이드기, 탄소수 1 내지 3의 알콕사이드기, 또는 메톡사이드기일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 아연 화합물은 에틸 아연 메톡사이드일 수 있다.

[235] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 알킬 아연 알콕사이드는 디알킬 아연으로부터 제조된 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 알킬 아연 알콕사이드는 디알킬 아연과 알코올을 인-시튜(in situ) 반응시켜 제조된 것일 수 있다. 이 때, 상기 디알킬 아연의 알킬기는 앞서 기재한 알킬 아연 알콕사이드의 알킬기와 동일한 것일 수 있고, 상기 알코올은 앞서 기재한 알킬 아연 알콕사이드의 알콕사이드기에 수소가 결합된 알코올일 수 있다.

[236] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아연 화합물로 상기 알킬 아연 알콕사이드를 이용하는 경우, 상기 그리나드 시약과 아연 화합물의 반응 시, 할로겐화 마그네슘 알콕사이드가 생성되고, 이는 불용성 염이기 때문에 여과가 용이하여 불순물이 잔류하는 것을 방지할 수 있다.

[237] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그리나드 시약과 상기 아연 화합물의 반응은 몰비를 기준으로 10:1 내지 1:10, 5:1 내지 1:5, 3:1 내지 1:3, 2:1 내지 1:2, 1.5:1 내지 1:1.5, 또는 1:1의 몰비로 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 단일 화합물로 합성되어 이합체 등의 부반응 생성물을 포함하지 않고, 촉매독으로 작용할 수 있는 염소가 포함된 불순물을 포함하지 않으며, 촉매독으로 작용할 수

있는 마그네슘이 포함된 불순물의 제거가 용이한 효과가 있다.

[238] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아연 화합물 제조방법의 모든 단계 및 모든 반응은 유기 용매 중에서 실시될 수 있고, 반응 온도 및 반응 압력은 수율 및 순도를 높이기 위한 목적에 따라 조절될 수 있다.

[239] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 아연 화합물의 제조방법은, 기존의 스티렌 잔기를 포함하는 보레인계 화합물을 스티렌 잔기를 포함하는 그리냐드 시약으로 대체하고, 알킬 아연 또는 염화 아연을 알킬 아연 알콕사이드로 대체함으로써, 촉매독을 완전하게 제거할 수 있다.

[240] 또한, 위 방법의 개선을 통해 이합체, 삼합체 및 말단이 포화된 아연 화합물의 혼합물로 생성물이 얻어지던 기존과는 달리, 말단 비닐이 온전히 보존된 단량체 형태의 화합물이 단일 화합물로 얻어질 수 있게 되면서, 아연 화합물의 보관 안정성 향상뿐만 아니라, 최종 공중합체의 물성까지도 개선하며, 트리블럭이 아닌 다이블럭 공중합체의 생성량을 크게 저감할 수 있는 효과를 달성할 수 있다.

[241]

[242] 또한, 상기 촉매 조성물은 하기 화학식 9로 표시되는 화합물을 더 포함할 수 있고, 하기 화학식 8로 표시되는 화합물은 조촉매, 스캐빈저 또는 둘 다의 역할을 수행할 수 있다.

[243] [화학식 9]

[244] $-[Al(R_a)-O]_m-$

[245] 상기 화학식 9에서,

[246] R_a은 각각 독립적으로 할로겐 라디칼; 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼; 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌 라디칼이고,

[247] m는 2 이상의 정수이다.

[248]

[249] 상기 화학식 9로 표시되는 화합물은 알킬알루미녹산이라면 특별히 한정되지 않는다. 바람직한 예로는 개질메틸알루미녹산(MMAO), 메틸알루미녹산(MAO), 에틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, 부틸알루미녹산 등이 있으며, 특히 바람직한 화합물은 개질메틸알루미녹산(MMAO)일 수 있다.

[250] 상기 화학식 9로 표시되는 화합물은 알킬알루미늄과 물이 반응하여 생성되는 올리고머 형태의 화합물로서, 이를 조촉매로 사용할 경우 사슬 이동이 감소하게 된다. 따라서 고분자량의 공중합체를 제조할 수 있으며 부반응으로 호모-폴리올레핀(homo-polyolefin)이 발생하는 것도 방지할 수 있다. 따라서, 최종적으로는 높은 인장강도 등 우수한 물성을 나타내는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 제조할 수 있게 된다.

[251] 한편, 상기 화학식 9로 표시되는 화합물은 상기와 같이 사슬 이동을 억제할 수 있는 반면, 예컨대 알킬알루미늄과 같은 화합물을 조촉매로 사용한다면 사슬

이동이 많이 발생하여 공중합체의 분자량이 낮아질 뿐만 아니라 호모-폴리올레핀의 생성이 많아져서 블록공중합체의 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[252] 이와 같이, 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 및 화학식 9로 표시되는 화합물을 조합하여 사용함으로써, 전술한 조건을 만족하는 다중블록 공중합체를 제조할 수 있다.

[253] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물과 화학식 9로 표시되는 화합물은 담체에 담지된 형태로도 이용할 수 있다. 담체로는 실리카 또는 알루미나가 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[254]

[255] 또한, 상기 촉매 조성물은 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[256] [화학식 10]

[257] $[L\text{-}H]^+[Z(A)_4]^-$ 또는 $[L]^+[Z(A)_4]^-$

[258] 상기 화학식 10에서,

[259] Z는 13족 원소이고,

[260] A는 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 치환기로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이고,

[261] 상기 A의 치환기는 할로겐; 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시이다.

[262]

[263] 상기 단계 (S1)는 예를 들면, 균일 용액 상태에서 수행될 수 있다. 이때, 용매로는 탄화수소 용매 또는 올레핀 단량체 자체를 매질로 사용할 수도 있다. 상기 탄화수소 용매로는 탄소수 4 내지 20의 지방족 탄화수소 용매, 구체적으로 이소부탄, 헥산, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 등을 예시할 수 있다. 상기 용매는 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[264] 단계 (S1)의 중합 온도는 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 70 내지 170℃, 구체적으로 80 내지 150℃, 또는 90 내지 120℃에서 수행될 수 있다. 상기 범위 내에서, 고분자의 용해도를 높이면서도, 촉매를 열적으로 안정시킬 수 있다.

[265] 단계 (S1)의 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고 또한 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계로도 수행될 수도 있다.

[266] 전술한 단계 (S1)에 의해 제조된 화합물은, 후술하는 단계 (S2)의 음이온 중합 반응에 의해 본 발명의 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 제조하기 위한 전구체의 역할을 수행할 수 있다.

[267] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 알파올레핀계 단량체는 탄소수 5 내지 20의 알파올레핀일 수 있고, 구체적으로 탄소수 5 내지 14인 알파올레핀일 수 있다.

[268] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 알파올레핀의 예로는 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐,

1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센(1-decene), 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센 및 3,4-디메틸-1-헥센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있고, 더욱 구체적으로 1-헥센일 수 있다.

[269]

[270] 단계 (S2)

[271] 단계 (S2)는 음이온 중합 개시제 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체를 상기 폴리올레핀계 블록과 반응시켜, 다중블록 공중합체를 제조하는 단계이다.

[272]

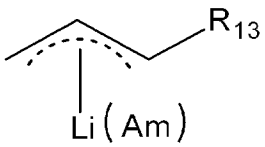
[273] 상기 단계 (S2)에서는 전술한 단계 (S1)에 의하여 형성된 화합물이 포함하고 있는 (폴리올레핀일)$_2$Zn의 아연-탄소 결합 사이로 방향족 비닐계 단량체가 연속적으로 삽입되어 폴리스티렌계 사슬을 형성할 수 있고, 또한 동시에 단계 (S1)에 의하여 형성된 화합물의 말단에 존재하는 사슬 연장제로부터 유래한 스티렌기가 방향족 비닐계 단량체와의 공중합 부위로 참여하여 폴리스티렌계 사슬에 연결될 수 있다. 또한, 상기 공정을 통하여 생성된 다중블록 공중합체는 말단기가 물, 산소 또는 유기산과 반응하여 쉽게 퀜칭될 수 있으며, 이를 통해 산업적으로 유용한 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체로 전환된다.

[274] 상기 방향족 비닐계 단량체는 탄소수 6 내지 20의 방향족 비닐계 단량체일 수 있다. 예컨대, 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환된 에틸렌, 페닐기가 치환된 에틸렌 등을 포함하는 방향족 비닐계 단량체일 수 있으며, 구체적으로 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, C_{1-3}의 알킬기로 치환된 알킬 스티렌(예를 들면, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌 등) 또는 할로겐으로 치환된 스티렌을 들 수 있으며, 더욱 구체적으로 스티렌일 수 있다.

[275]

[276] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 음이온 중합 개시제는 하기 화학식 11로 표시되는 알킬리튬 화합물일 수 있다.

[277] [화학식 11]

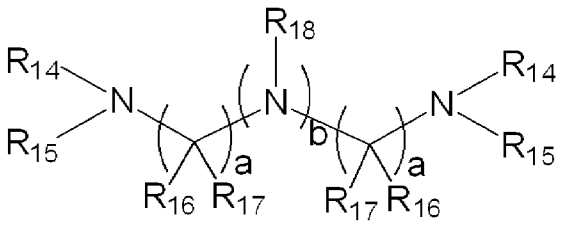
[278] 

[279] 상기 화학식 11에서,

[280] R_{13}은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[281] Am은 하기 화학식 12로 표시되는 아민계 화합물이며,

[282] [화학식 12]

[283] 

[284] 상기 화학식 12에서,

[285] R_{14} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[286] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, 상기 a 및 b는 동시에 0이 아니다.

[287]

[288] 발명의 일례에 있어서, 상기 R_{13}은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있고;

[289] 상기 R_{14} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알케닐, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있으며;

[290] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수일 수 있다.

[291]

[292] 또한, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 R_{13} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬일 수 있고; 상기 a는 1 또는 2이고, 상기 b는 0 또는 1일 수 있다.

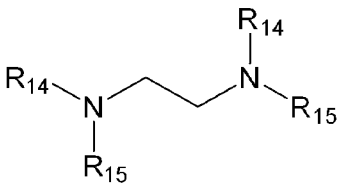
[293]

[294] 구체적으로 a는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 내지 3의 정수일 수 있고, 더욱 구체적으로 a는 1 또는 2이고, b는 0 내지 2의 정수일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 a는 1 또는 2이고, 상기 b는 0 또는 1일 수 있다.

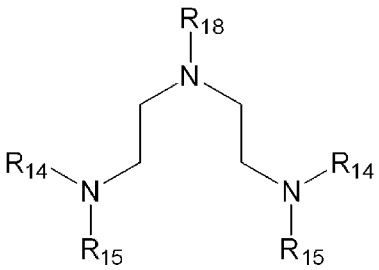
[295]

[296] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 화학식 11에서 상기 Am은 구체적으로 하기 화학식 13 또는 14로 표시될 수 있다.

[297] [화학식 13]

[298] 

[299] [화학식 14]

[300] 

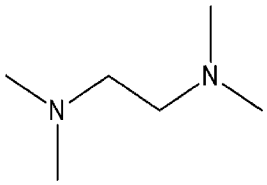
[301] 상기 화학식에서,

[302] R_{14}, R_{15} 및 R_{18}은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이다.

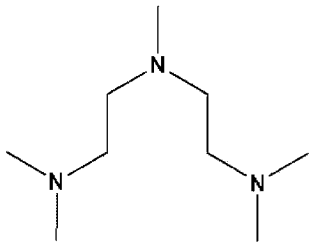
[303]

[304] 또한, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 화학식 11에서 상기 Am은 구체적으로 하기 화학식 13a 또는 화학식 14a로 표시될 수 있다.

[305] [화학식 13a]

[306] 

[307] [화학식 14a]

[308] 

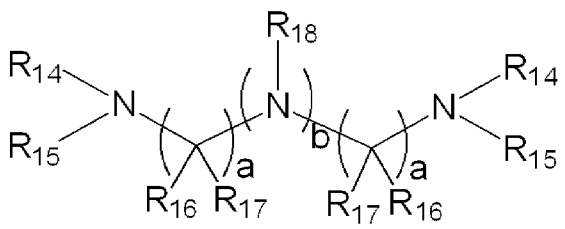
[309]

[310] 본 발명의 다중블록 공중합체의 제조방법은 상기 화학식 11로 표시되는 화합물을 음이온 중합 개시제로 사용함으로써, 상기 단계 S1에서 제조된, 유기 아연 화합물, 특히 아연(Zn)을 중심으로 폴리올레핀계 사슬이 성장한 (폴리올레피닐)$_2$Zn의 폴리올레핀으로부터 폴리스티렌계 사슬을 성장시킬 수 있다.

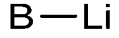
[311] 상기 음이온 중합 개시제는 하기 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[312] 상기 음이온 중합 개시제의 제조방법은 하기 화학식 15로 표시되는 화합물의 존재 하에, 하기 화학식 16으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 투입하여 반응시키는 과정을 포함한다.

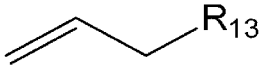
[313] [화학식 12]

[314] 

[315] [화학식 15]

[316] 

[317] [화학식 16]

[318] 

[319] 상기 화학식에서,

[320] R_{13} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고;

[321] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, 상기 a 및 b는 동시에 0이 아니며;

[322] 상기 B는 탄소수 1 내지 20의 알킬이다.

[323]

[324] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 R_{13}은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기일 수 있고; 상기 R_{14} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알케닐, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있고; 상기 a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수일 수 있으며; 상기 B는 탄소수 1 내지 12의 알킬일 수 있다.

[325]

[326] 또한, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 R_{14} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬이고; 상기 a는 1 또는 2의 정수이고, 상기 b는 0 또는 1의 정수일 수 있으며; 상기 B는 탄소수 1 내지 8의 알킬일 수 있다.

[327]

[328] 구체적으로 a는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 내지 3의 정수일 수 있고, 더욱 구체적으로 a는 1 또는 2이고, b는 0 내지 2의 정수일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 a는 1 또는 2이고, 상기 b는 0 또는 1일 수 있다.

[329]

[330] 상기 화학식 16으로 표시되는 알킬리튬 화합물은 예컨대 n-BuLi일 수 있고, n-BuLi은 음이온 중합의 개시제로 널리 사용되는 물질로 입수가 용이하고, 단가 효율이 우수하다.

[331] 상기 음이온 중합 개시제 제조방법은, 상기 화학식 15로 표시되는 화합물에 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물을 반응시키는 과정이 우선적으로 이루어질 수 있으며, 이후, 화학식 12의 화합물을 반응시킴으로써 상기 화학식 11의 화합물을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 15로 표시되는 화합물에 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 알릴리튬이 중간체로서 생성되고, 상기 알릴리튬이 화학식 12의 화합물과 반응하여 최종적으로 상기 화학식 11의 음이온 중합 개시제를 형성하게 된다.

[332] 또한, 상기 화학식 15로 표시되는 화합물의 존재 하에, 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 12로 표시되는 화합물을 투입하여 반응시키는

과정은 추가적인 용매가 없는 조건에서 이루어질 수 있다. 상기 추가적인 용매가 없는 조건은 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물의 존재 하에, 상기 화학식 15로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 12로 표시되는 화합물 외에 용매가 될 수 있는 별도의 화합물이 존재하지 않거나, 상기 화학식 15의 화합물과 반응이 유의미하게 일어나지 않는 양으로 미량으로 존재하는 것을 의미한다.

[333] 상기 반응이 추가적인 용매가 없는 조건 하에 이루어질 경우, 화학식 15로 표시되는 화합물과 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물의 반응이 주 반응으로 이루어져 상기 화학식 11의 음이온 중합 개시제가 효과적으로 제조될 수 있다. 별도의 용매가 존재하는 경우, 상기 화학식 11의 음이온 중합 개시제, 상기 화학식 15로 표시되는 화합물이 상기 화학식 12로 표시되는 화합물과 반응하여 생성된 화합물, 상기 화학식 15로 표시되는 화합물이 상기 화학식 12로 표시되는 화합물과 반응하여 생성된 화합물이 분해된 화합물이 혼재하게 되므로 효과적이지 않다.

[334]

[335] **열가소성 수지조성물**

[336] 본 발명에 따른 열가소성 수지조성물은 폴리프로필렌 및 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 다중블록 공중합체를 포함하는 것으로, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 폴리프로필렌 및 다중블록 공중합체를 포함하는 수지 조성물로서, 상기 다중블록 공중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리스티렌계 블록 및 에틸렌 유래 반복단위 및 알파올레핀계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리올레핀계 블록을 포함하고, 액상유사배열 상 (Liquid-like ordering phase) 및 층판형 상 (Lamellar phase)을 가지며, 상기 액상유사배열 상은 도메인 크기(R)가 15.0 nm 내지 22.0 nm이고, 도메인간 거리(D1)가 40.0 nm 내지 60.0 nm이며, 상기 층판형 상은 도메인 크기(T)가 2.0 nm 내지 9.0 nm이고, 도메인간 거리(D2)가 10 nm 내지 50 nm인 것을 특징으로 한다. 상기 도메인 크기 및 거리는 소각 X선 산란 분석법(Small Angle X-ray Scattering)에 의해 측정되는 것이다.

[337] 이와 같은 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은, 하기 조건 a) 내지 c)를 만족할 수 있다.

[338] a) 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 응력 변화(Tan delta, tanδ) 피크의 높이가 0.02 내지 0.13;

[339] b) 분산상의 반경(Rv)이 0.10 ㎛ 내지 0.50 ㎛; 및

[340] c) 유리전이온도(Tg)가 -60℃ 내지 -30℃.

[341] 상기 열가소성 수지 조성물의 온도에 따른 응력 변화 피크의 높이 및 유리전이온도는 동적기계분석(dynamic mechanical analyzer, DMA) 측정을 통하여 확인할 수 있고, 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 분석을 통해 수지 조성물 중에서 폴리프로필렌 매트릭스(matrix) 내 블록 공중합체의 분산성을 파악할 수 있다. 상기 열가소성 수지 조성물의 분산 특성

및 동적특성(유변특성)은 폴리프로필렌 매트릭스(matrix)와 블록 공중합체 사이의 상용성을 판단할 수 있는 지표이다.

[342] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 응력 변화(Tan delta, tanδ) 피크의 높이, 분산상의 반경, 및 유리전이온도 범위를 만족하는 것으로, 포함하는 폴리프로필렌과 다중블록 공중합체의 상용성이 높아 우수한 내충격성을 발휘할 수 있다.

[343] 상기 a) 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 응력 변화(Tan delta, tanδ) 피크의 높이는 0.02 내지 0.13이고, 구체적으로 0.03 이상, 0.04 이상 내지 0.13 이하, 0.12 이하, 0.11 이하일 수 있고, 더욱 구체적으로 0.05 내지 0.11일 수 있다.

[344] 상기 온도에 따른 응력 변화(Tan delta, tanδ) 피크의 높이는 고분자의 점탄성 관련 특성을 나타내는 지표이며, 손실 탄성률(Loss modulus) 값을 저장 탄성률(Storage modulus) 값으로 나눈 값으로, 손실 탄성률(Loss modulus) 값이 클수록, 저장 탄성률(Storage modulus) 값이 작을 수록 응력 변화(Tan delta, tanδ) 피크의 높이 값이 커지게 되며 tanδ 값이 크다는 것은 고분자에 충격이 가해졌을 때 충격으로부터 전달되는 에너지를 분산시키는 정도가 높다는 것을 의미한다. 또한, tanδ 값이 클수록 충격 보강제로서의 효과가 우수한 경향을 나타낸다.

[345] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 tanδ의 범위를 만족하는 것으로 통상적인 폴리프로필렌과 다중블록 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 조성물과 비교할 때, 같은 수준의 다중블록 공중합체 포함시 상대적으로 높은 tanδ 값을 가지며, 따라서 우수한 충격 분산 효과를 발휘할 수 있다.

[346] 상기 b) 분산상의 반경(Rv)은 0.10 ㎛ 내지 0.50 ㎛이고, 구체적으로 0.10 ㎛ 이상, 0.12 ㎛ 이상, 0.15 ㎛ 이상, 0.18 ㎛ 이상, 0.19 ㎛ 이상, 0.20 ㎛ 이상 내지 0.45 ㎛ 이하, 0.40 ㎛ 이하, 0.35 ㎛ 이하, 0.30 ㎛ 이하, 0.29 ㎛ 이하, 0.28 ㎛ 이하, 0.27 ㎛ 이하일 수 있으며, 더욱 구체적으로 0.10 ㎛ 내지 0.27 ㎛, 0.21 ㎛ 내지 0.27 ㎛일 수 있다.

[347] 상기 분산상의 반경(Rv)이 작을 수록 우수한 분산성을 나타내며, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 분산상의 반경(Rv) 범위를 만족하는 것으로 우수한 분산성을 나타낸다.

[348] 상기 c) 유리전이온도(Tg)는 -60℃ 내지 -30℃이고, 구체적으로 -58℃ 이상, -57℃ 이상, -56℃ 이상, -55℃ 이상, 내지 -35℃ 이하, -40℃ 이하, -45℃ 이하, -46℃ 이하, -47℃ 이하, -48℃ 이하, -49℃ 이하일 수 있고, 더욱 구체적으로 -55℃ 내지 -49℃일 수 있다.

[349]

[350] 본 발명의 열가소성 수지 조성물이 포함하는 다중블록 공중합체는 전술한 다중블록 공중합체에 대하여 설명한 바와 같다.

[351]

[352] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 열가소성 수지 조성물에 있어서, 상기

폴리프로필렌은 구체적으로 폴리프로필렌 단독 중합체이거나, 또는 프로필렌과 알파-올레핀 단량체와의 공중합체일 수 있으며, 이때 상기 공중합체는 교대(alternating) 또는 랜덤(random), 또는 블록(block) 공중합체일 수 있다.

[353] 상기 알파-올레핀계 단량체는 구체적으로 탄소수 2 내지 12, 또는 탄소수 2 내지 8의 지방족 올레핀일 수 있다. 보다 구체적으로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센(1-decene), 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센 또는 3,4-디메틸-1-헥센 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[354] 보다 구체적으로, 상기 폴리프로필렌은 폴리프로필렌 공중합체, 프로필렌-알파-올레핀 공중합체, 및 프로필렌-에틸렌-알파-올레핀 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이때 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다.

[355]

[356] 또, 상기 폴리프로필렌은 230℃ 및 2.16kg 하중에서 측정된 용융지수(MI)가 0.5 g/10min 내지 100 g/10min인 것으로, 구체적으로 상기 용융지수(MI)는 1 g/10min 내지 90 g/10min일 수 있다. 폴리프로필렌의 용융지수가 상기 범위를 벗어날 경우 상기 열가소성 수지 조성물의 사출 성형시 문제가 발생할 우려가 있다.

[357] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 상기 폴리프로필렌은 230℃ 및 2.16 kg 하중에서 측정된 용융지수(MI)가 0.5 g/10min 내지 100 g/10min, 구체적으로는 1 g/10min 내지 90 g/10min, 더욱 구체적으로는 2 g/10min 내지 50 g/10min인 공중합체(copolymer)일 수 있으며, 보다 구체적으로는 프로필렌-에틸렌 공중합체, 고결정성 폴리프로필렌(HCPP)일 수 있다. 이와 같은 물성을 갖는 공중합체를 폴리프로필렌으로서 상기한 함량 범위로 포함할 경우 강도 특성, 특히 상온 강도 특성을 향상시킬 수 있다.

[358] 상기한 공중합체는 통상의 중합체 제조 반응을 이용하여 상기한 물성적 요건을 충족하도록 제조할 수도 있고, 상업적으로 입수하여 사용할 수도 있다. 구체적인 예로서, LG 화학사제의 SEETEC™ M1600, 대한유화사의 CB5230 등을 들 수 있다.

[359]

[360] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물에 있어서, 상기 폴리프로필렌은 구체적으로 120℃ 내지 160℃ 범위의 DSC 융점, 및 ASTM-D 1238에 따라 230℃, 2.16kg 하중 조건에서 측정한, 5 g/10min 내지 120 g/10min 범위의 용융 유속(MFR)을 갖는 하나 이상의 랜덤 프로필렌 공중합체일 수 있으며, 상기 랜덤 프로필렌 공중합체는 폴리프로필렌계 복합재 총 중량에 대하여 20 중량% 내지 90 중량%, 구체적으로는 30 중량% 내지 70 중량%, 더욱 구체적으로는 40 중량% 내지 60 중량% 포함될 수 있다. 이와 같은 물성을 갖는 폴리프로필렌을 상기한 함량 범위로 포함할 경우, 경도 등 열가소성 수지

조성물의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 상기 랜덤 프로필렌 공중합체는 통상의 중합체 제조 반응을 이용하여 상기한 물성적 요건을 충족하도록 제조할 수도 있고, 상업적으로 입수하여 사용할 수도 있다. 구체적인 예로서, 브라스켐 아메리카 인코포레이션(Braskem America Inc.)의 Braskem™ PP R7021-50RNA 또는 미국 포르모사 플라스틱스 코포레이션(Formosa Plastics Corporation)의 Formolene™ 7320A 등을 들 수 있다.

[361]

[362] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 폴리프로필렌 및 다중블록 공중합체와 함께, 상기 열가소성 수지 조성물의 기계적 특성 개선을 위하여 무기충진제를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[363] 상기 무기충진제는 구체적으로 분말형 충진제, 플레이크형 충진제, 섬유형 충진재 또는 벌룬형 충진제일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 분말형 충진제로는 미분말 탈크, 카올리나이트, 소성점토, 견운모 등의 천연 규산 또는 규산염; 침강성 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘 또는 탄산마그네슘 등의 탄산염; 수산화 알루미늄 또는 수산화 마그네슘 등의 수산화물; 산화 아연, 산화 마그네슘 또는 산화티탄 등의 산화물; 함수 규산 칼슘, 함수 규산 알루미늄, 함수 규산 또는 무수 규산 등의 합성 규산 또는 규산염; 탄화규소 등을 들 수 있다. 또, 상기 플레이크형 충진제로는 마이카 등을 들 수 있다. 또 상기 섬유형 충진제로는 염기성 황산 마그네슘 휘스커, 티탄산 칼슘 휘스커, 붕산 알루미늄 휘스커, 세피올라이트, PMF(Processed Mineral Fiber), 또는 티탄산 칼륨 등을 들 수 있다. 또 상기 벌룬형 충진제로는 유리 벌룬 등을 들 수 있다. 이중에서도 탈크일 수 있다.

[364]

[365] 또한, 상기 무기충진제는 열가소성 수지 조성물의 강도 특성 및 성형 가공성 개선을 위해 표면처리된 것일 수 있다.

[366] 구체적으로는 실란 커플링제, 고급 지방산(higher fatty acid), 지방산 금속염, 불포화 유기산, 유기 티타네이트, 수지산 또는 폴리에틸렌 글리콜 등의 표면처리제를 이용하여 물리 또는 화학적으로 표면처리된 것일 수 있다.

[367]

[368] 또한, 상기 무기충진제는 평균입경(D_{50})이 1 ㎛ 내지 20 ㎛, 구체적으로 3 ㎛ 내지 15 ㎛, 보다 구체적으로는 5 ㎛ 내지 10 ㎛인 것일 수 있다. 무기충진제의 평균 입경이 과소하면 무기충진제 입자간의 응집으로 폴리프로필렌 및 다중블록 공중합체와의 혼합시 균일 분산이 어렵고, 그 결과 수지 조성물의 기계적 특성 개선효과가 미미할 수 있다. 또 무기충진제의 평균입경이 과대하면 무기충진제 자체의 분산성 저하로 인한 물성 저하의 우려가 있다.

[369] 본 발명에 있어서, 상기 무기충진제의 평균 입자 직경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 본 발명에 있어서 무기충진제 입자의 평균 입자 직경(D_{50})은 예를 들어, 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)

또는 전계 방사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 등을 이용한 전자 현미경 관찰이나, 또는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 레이저 회절법에 의해 측정시, 보다 구체적으로는, 무기충진제 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입자 직경(D_{50})을 산출할 수 있다.

[370]

[371] 상기한 무기충진제는 상기 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 40 중량부 포함될 수 있다. 상기 수지 조성물 내 무기충진재의 함량이 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만이면 무기충진제 포함에 따른 개선 효과가 미미하고, 40 중량부를 초과하면 수지 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로 상기 무기충진제는 수지 조성물 총 중량에 대하여 0.1 중량부 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.

[372]

[373] 상기한 바와 같은 구성 및 함량적 조건을 충족하는 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 열가소성 수지 조성물은, 다중블록 공중합체에 폴리프로필렌 및 선택적으로 무기충진제를 첨가하여 혼합한 후 열처리함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 폴리프로필렌의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[374] 상기 혼합 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다. 구체적으로는, 상기 혼합은 수퍼 믹서 또는 리본 믹서를 이용할 수 있다.

[375]

[376] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은, 자동차용, 전선용, 완구용, 섬유용 또는 의료용 등의 재료과 같은 각종 포장용, 건축용, 생활용품 등의 다양한 분야 및 용도에서의 중공성형용, 압출성형용 또는 사출성형용으로 유용하며, 특히 상온뿐만 아니라 저온에서의 인성과 충격 강도가 우수함은 물론, 내열성, 강성 등의 물성이 매우 우수하여 자동차의 내·외장 부품 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[377] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 물성적 요건을 충족하는 열가소성 수지 조성물을 이용하여 제조된 성형체 및 자동차 부품을 제공한다.

[378] 상기 성형체는 구체적으로 블로우 몰딩 성형체, 인플레이션 성형체, 캐스트 성형체, 압출 라미네이트 성형체, 압출 성형체, 발포 성형체, 사출 성형체, 시이트(sheet), 필름(film), 섬유, 모노필라멘트, 또는 부직포 등일 수 있다.

[379] 또한, 상기 자동차 부품은 자동차용 내·외장재 등일 수 있다.

[380]

[381] <u>수지조성물의 제조방법</u>

[382] 본 발명의 수지조성물은 상기 다중블록 공중합체의 제조방법에 의해 제조된 다중블록 공중합체를 폴리프로필렌과 혼합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[383] 본 발명의 수지조성물의 제조방법의 일례에 있어서, 상기 다중블록 공중합체의 제조방법은 전술한 바와 같으며, 상기 수지조성물의 구성 역시 전술한 바와 같다.

[384]

[385] 전술한 바와 같은 구성 및 함량적 조건을 충족하는 본 발명의 일 실시예에 따른 수지 조성물은, 다중블록 공중합체에 폴리프로필렌 및 선택적으로 무기충진제를 첨가하여 혼합한 후 열처리함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 폴리프로필렌의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[386] 상기 혼합 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다. 구체적으로는, 상기 혼합은 수퍼 믹서 또는 리본 믹서를 이용할 수 있다.

[387]

[388] 또, 상기 혼합 공정시 필요에 따라 산화방지제, 열 안정제, 자외선 안정제, 대전방지제 등의 첨가제가 더 포함될 수 있으며, 도장성을 향상시키기 위해 소량의 접착성 수지나 극성기를 갖는 첨가제가 적정 함량 범위 내에서 선택적으로 더 사용될 수도 있다.

[389]

[390] 또, 상기 열처리 공정은 폴리프로필렌의 융점 이상, 210℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 공정은 통상의 이축압출기(twin-screw extruder), 일축압출기(single-screw extruder), 롤밀(roll-mill), 니이더(kneader) 또는 밴버리 믹서(banbury mixer) 등 다양한 배합가공기를 이용하여 수행될 수 있다.

[391]

[392] 실시예

[393] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[394]

[395] 시약 및 실험 조건

[396] 모든 실험은 표준 글러브 박스 및 쉬렝크(Schlenk) 기술을 사용하여 불활성 분위기 하에서 수행하였다. 톨루엔, 헥산 및 테트라하이드로퓨란(THF)는 벤조페논케틸로 증류시켜 사용하였다. 중합 반응에 사용된 메틸사이클로헥산(anhydrous grade)는 도쿄 화학 공업(Tokyo Chemical Industry, TCI)에서 구입하여 Na/K 합금으로 정제하여 사용하였다. 승화 등급 $HfCl_4$는 Streme에서 구입하여 그대로 사용하였다. 에틸렌-프로필렌 가스 혼합물은 밤 반응기(2.0 L)에서 트리옥틸알루미늄(광물계에서 0.6M)으로 정제하여 사용하였다.

[397] ^1H NMR(600 MHz) 및 ^{13}C NMR(150 MHz) 스펙트럼은 ECZ 600 기기(JEOL)를 사용하여 기록하였다.

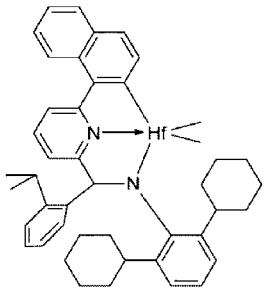
[398] GPC 데이터는 굴절률 검출기 및 2개의 컬럼(PLarian Mixed-B 7.5 × 300 mm

Varian [Polymer Lab])이 장착된 PL-GPC 220 시스템을 사용하여 160℃에서 1,2,4-트리클로로벤젠에서 분석하였다.

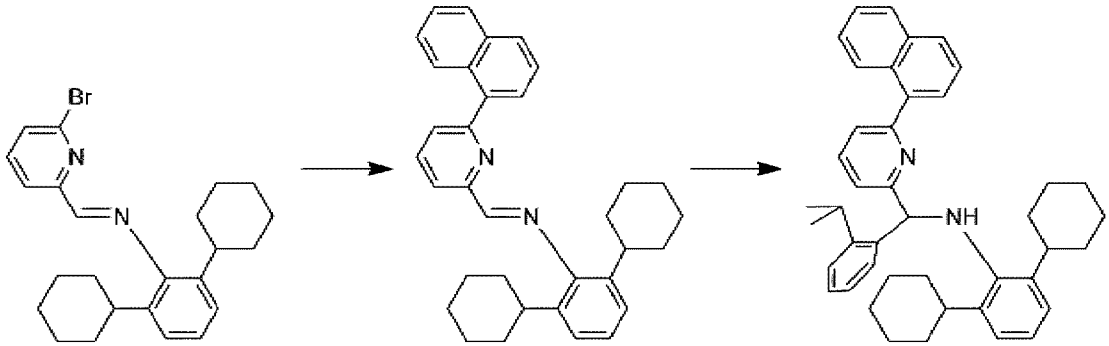
[399]

[400] (1) 전이금속 화합물의 제조

[401] [화학식 1-1]

[402] 

[403] (i) 리간드 화합물의 제조

[404] 

[405] 2,6-디사이클로헥실아닐린(0.772 g, 3.00 mmol) 및 6-브로모-2-피리딘카복스알데히드(0.558 g, 3.00 mmol)를 톨루엔(5 mL)에 용해시키고, 분자체(molecular sieve)를 투입하였다. 혼합물을 교반하면서 밤새 70℃로 가열하였다. 여과 후, 회전 증발기에서 용매를 제거하였다. 황색 고체를 수득하였다(1.07 g, 84 %).

[406] ^{1}H NMR(C_6D_6): δ 8.41(s, 1H, NCH), 8.09(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.53(m, 3H), 6.85(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.63(t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 2.74(m, 2H), 1.87(d, *J* = 12 Hz, 4H), 1.64(d, *J* = 12.6 Hz, 4H), 1.54(d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 1.39(quartet, *J* = 10.2 Hz, 4H), 1.11(m, 6H) ppm.

[407] ^{13}C NMR(C_6D_6): δ 26.55, 27.33, 34.25, 39.30, 119.42, 124.32, 125.21, 129.83, 136.68, 138.82, 142.54, 148.94, 155.95, 162.06 ppm.

[408] HRMS(EI): *m/z* calcd([M^+] $C_{24}H_{29}BrN_2$) 424.1514. Found: 424.1516.

[409]

[410] 질소 하에서 쉬렝크 플라스크에 상기 화합물(1.07 g, 2.51 mmol), 1-나프틸보론산(0.453 g, 2.64 mmol), Na_2CO_3(0.700 g, 6.60 mmol), 및 톨루엔(5 mL)을 채웠다. 탈기된 H_2O/EtOH(1 mL, *v/v*, 1:1) 및 톨루엔(1 mL) 중 $(Ph_3P)_4Pd$(7.83 mg, 0.00678 mmol)의 용액을 투입하였다. 헥산 및 소량의 트리에틸아민을 함유하는 에틸 아세테이트(*v/v*, 90:3:1)를 사용하는 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 담황색 오일을 수득하였다(0.712 g, 60 %).

[411] ^{1}H NMR(C_6D_6): δ 8.70(s, 1H, NCH), 8.41(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.31(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.68(d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.65(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.54(d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.27(m, 4H), 7.20(m, 4H), 2.93(m, 2H), 1.90(d, *J* = 12 Hz, 4H), 1.61(d, *J* = 13.2 Hz, 4H), 1.50(d, *J* = 12.6 Hz, 2H), 1.38(m, 4H), 1.11(m, 6H), ppm.

[412] ^{13}C NMR(C_6D_6): δ 26.63, 27.38, 34.35, 39.36, 119.21, 124.32, 124.98, 125.50, 126.15, 126.21, 126.64, 126.75, 128.15, 128.73, 129.38, 131.81, 134.52, 136.94, 137.14, 138.52, 149.48, 155.13, 159.79, 164.05 ppm.

[413] HRMS(EI): *m/z* calcd([M$^+$] $C_{34}H_{36}N_2$) 472.2878. Found: 472.2878.

[414]

[415] 디에틸 에테르(8 mL)에 용해된 2-이소프로필페닐리튬(0.114 g, 0.904 mmol)을 디에틸 에테르(20 mL) 중 상기 화합물(0.247 g, 0.523 mmol)을 함유하는 쉬렝크 플라스크에 적가하였다. 3시간 동안 교반한 후, 염화 암모늄(0.30 g) 수용액(10 mL)을 첨가하고, 생성물을 디에틸 에테르로 추출하였다(3 × 10 mL). 생성된 오일을 60℃에서 고진공에서 밤새 건조시켰다. 황색 고체를 수득하였다(0.257 g, 83 %).

[416] ^{1}H NMR(C_6D_6): δ 8.24(m, 1H), 7.90(m, 1H), 7.64(m, 1H), 7.62(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.56(d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.26(m, 3H), 7.22(m, 4H), 7.11(m, 5H), 5.62(d, *J* = 5.4 Hz, 1H, NCH), 4.59(d, *J* = 5.4 Hz, 1H, NH), 3.31(septet, *J* = 7.2 Hz, 1H,CH), 2.74(m, 2H), 1.79(d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.64(m, 4H), 1.54(m, 4H), 1.32(m, 4H), 1.08(m, 2H), 1.03(d, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH_3), 1.00(m, 1H), 0.980(d, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH_3), 0.921(m, 3H) ppm.

[417] ^{13}C NMR(C_6D_6): δ 23.78, 24.45, 26.63, 27.42, 27.54, 28.96, 34.77, 35.08, 39.01, 67.64, 119.99, 122.89, 124.13, 124.80, 125.36, 125.77, 126.08, 126.46, 126.56, 126.71, 127.58, 128.55, 129.35, 131.84, 134.64, 136.94, 138.77, 141.88, 142.24, 144.97, 146.32, 159.28, 163.74 ppm.

[418] HRMS(EI): *m/z* calcd([M$^+$] $C_{43}H_{48}N_2$) 592.3817. Found: 592.3819.

[419]

[420] <u>(ii) 전이금속 화합물의 제조</u>

[421] 쉬렝크 플라스크에 톨루엔(1.5 g) 중 상기 리간드 화합물(0.150 g, 0.253 mmol)을 채우고, 실온에서 n-BuLi(0.17 mL, 헥산 중 1.6 M 용액, 0.27 mmol)를 적가하였다. 1시간 동안 교반한 후, $HfCl_4$(0.0814 g, 0.254 mmol)를 고체로 첨가하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 가열하고 2시간 동안 교반하였다. 냉각 후, MeMgBr(0.29 mL, 디에틸 에테르 중 3.1 M 용액, 0.89 mmol)을 투입하고 실온에서 밤새 교반하였다. 진공 라인으로 휘발성 물질을 제거한 후 생성물을 톨루엔(1.5 g)으로 추출하였다. 추출물을 셀라이트 여과를 통해 수득하였다. 진공 라인을 통해 용매를 제거한 후 잔류물을 헥산(2 mL)에서 연화처리하여 황색 고체를 수득하였다(0.128 g, 63 %).

[422] ^{1}H NMR(C_6D_6): δ 8.58(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.29(d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.79(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.71(d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.54(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.46(m, 1H), 7.30(m, 2H),

7.15(m, 3H), 7.09(m, 3H), 6.88(t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.62(d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.48(s, 1H, NCH), 3.39(m, 1H), 2.92(m, 2H), 2.15(d, *J* = 13.8 Hz, 1H), 2.10(d, *J* = 13.8 Hz, 2H), 1.80(m, 2H), 1.65(m, 3H), 1.29(m, 6H), 1.17(d, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 1.07(m, 3H), 0.99(s, 3H, $HfCH_3$), 0.95(m, 2H), 0.73(d, *J*= 7.2 Hz, 3H, CH_3), 0.70(s, 3H, $HfCH_3$), 0.23(m, 1H) ppm.

[423] ^{13}C NMR(C_6D_6): δ 23.31, 25.04, 26.63, 26.74, 27.70, 27.76, 27.81, 28.29, 28.89, 35.00, 35.66, 36.62, 37.02, 38.13, 40.88, 62.53, 67.00, 77.27, 119.30, 120.30, 124.29, 125.52, 125.60, 125.97, 126.95, 127.06, 127.73, 129.91, 130.00, 130.09, 130.85, 134.36, 135.80, 140.73, 140.89, 144.02, 145.12, 146.31, 146.38, 146.49, 164.46, 170.79, 206.40 ppm.

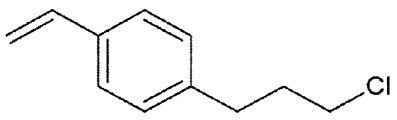
[424] Anal. calcd.($C_{45}H_{52}HfN_2$): C, 67.61; H, 6.56; N, 3.50%. Found: C, 67.98; H, 6.88; N, 3.19%.

[425]

[426] (2) 유기 아연 화합물의 제조

[427] 디에틸 에테르 78 ml에 4-비닐벤질 클로라이드 15.0 g(98.3 mmol)과 마그네슘 금속 2.628 g(108.1 mmol)을 첨가하고 0 ℃에서 1.0 시간 동안 교반한 후, 셀라이트 상에서 여과하여 과량으로 첨가된 마그네슘을 제거하였다. 디에틸 에테르 27 ml에 용해된 p-tosyl-OCH_2CH_2Cl 19.2 g(81.9 mmol)을 상기 생성된 4-비닐벤질-염화마그네슘(4-vinylbenzyl-MgCl) 그리나드 시약에 적가하였다. 오버나이트(overnight)로 교반한 후, 셀라이트 상에서 여과하여 불용성 염인 염화마그네슘 토실레이트(MgCl(OTs))를 제거하였다. 여과된 필터 케이크(filter cake)를 헥산 70 ml로 3회에 걸쳐 세척하였고, 회전식 증발기(rotary evaporator)로 용매를 제거하여, 조생성물(crude product) 14.2 g을 수득하였다. 라디칼 제거제로 t-부틸카테콜(t-butylcatechol) 43 mg(3,000 ppm)을 첨가하고, 완전 진공 하에서, 85℃에서 진공 증류하여 하기 화학식 8-4-1로 표시되는 화합물을 수득하였다. 수득한 화합물의 무게를 측정한 결과 수율은 81 중량%(12.0 g)이었고, ^1H NMR 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 측정하였다.

[428] [화학식 8-4-1]

[429] 

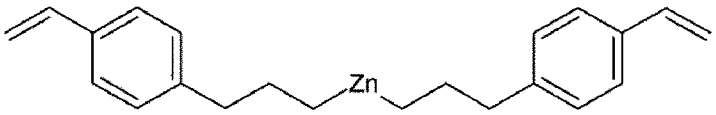
[430] ^1H NMR(C_6D_6): δ 7.20 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.61 (dd, J = 16, 9.6 Hz, 1H, =CH), 5.63 (d, J = 16 Hz, 1H, $=CH_2$), 5.09 (d, J = 9.6 Hz, 1H, $=CH_2$), 3.04 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2), 2.42 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2), 1.64 (quintet, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2Cl) ppm.

[431] ^{13}C NMR(C_6D_6): δ 32.61, 34.12, 44.07, 113.13, 126.74, 128.97, 135.99, 137.11, 140.63 ppm.

[432]

[433] 이어서, 상기 제조된 화학식 8-4-1로 표시되는 화합물(4-(3-클로로프로필)스티렌) 10.0 g(55.3 mmol)을 톨루엔 20 ml 및 테트라히드로퓨란(THF) 7.98 g(111 mmol)의 혼합 용매에 용해시키고, 톨루엔 40 ml에 마그네슘 분말 2.02 g(83.0 mmol)이 교반된 현탁액에 상온에서 적가하였다. 5.0 시간 동안 교반하여, 약간의 열이 완만하게 발생된 후, 반응 혼합물을 셀라이트 상에서 여과하여 과량으로 첨가된 마그네슘을 제거하였다. 디에틸 아연(Et_2Zn) 6.83 g(55.3 mmol) 및 메탄올 1.78 g(55.3 mmol)을 톨루엔 30 ml에서 상온에서 1.0 시간 동안 인-시튜(in situ) 반응시켜 생성된 에틸 아연 메톡사이드(EtZn(OMe)) 6.94 g(55.3 mmol, 그리나드 시약 대비 1 당량)을 여과액에 첨가하였다. 이어서, 톨루엔 60 ml를 첨가하고, 상온에서 1.0 시간 동안 교반한 후, 용매를 고진공 라인을 사용하여 제거하였다. 이어서, 헥산 96 g을 첨가하고 셀라이트 상에서 불용성 염인 염화 마그네슘 메톡사이드(MgCl(OMe))을 제거하였다. 여과액을 -30℃에서 저장하여 화학식 5-4로 표시되는 화합물을 백색 결정질 고형분으로 증착시켰다. 무게를 측정한 결과 수율은 56 중량%(7.28 g)이었고, ^{1}H NMR 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 측정하였다.

[434] [화학식 5-4]

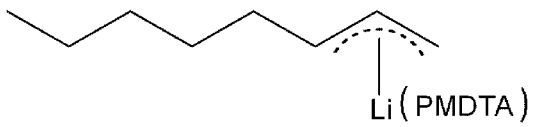
[435] 

[436] ^{1}H NMR(C_6D_6): δ 7.24 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.64 (dd, J = 17, 11 Hz, 1H, =CH), 5.66 (d, J = 17 Hz, 1H, =CH_2), 5.11 (d, J = 11 Hz, 1H, =CH_2), 2.43 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2), 1.80 (quintet, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2), -0.19 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2Zn) ppm.

[437] ^{13}C NMR(C_6D_6): δ 12.66, 28.82, 40.09, 113.15, 127.31, 129.23, 136.05, 137.10, 142.91 ppm.

[438]

[439] (3) 음이온 중합 개시제의 제조

[440] 

[441] n-BuLi(0.14 mg, 2.2 mmol)을 1-옥텐(13.0 g) 중 펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDTA, 0.37 g, 2.2 mmol)에 적가하였다. 실온에서 밤새 교반한 후, 황색 용액(0.16 mmol-Li/g)인 펜틸알릴-Li·(PMDTA)를 얻었다. 분취량을 ^{1}H NMR 분광법으로 분석하였다. ^{1}H NMR 스펙트럼을 기록한 후, C_6D_6의 용액을 H_2O (또는 D_2O)로 켄칭하고 피펫에서 무수 $MgSO_4$의 짧은 패드로 여과하여 ^{1}H NMR 스펙트럼을 다시 기록하였다.

[442]

[443] 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체의 제조

[444] **실시예 1**

[445] Parr 반응기(3.785 L)를 120℃에서 2시간 동안 진공건조하였다. 스캐빈저로서 메틸사이클로헥산(1,200 g) 중 MMAO(1.2 mg, 2,020 μmol-Al)의 용액을 반응기에 투입하고, 혼합물을 히팅 자켓을 사용하여 120℃에서 1시간 동안 교반하고, 이어서 용액을 캐뉼라를 사용하여 제거하였다.

[446] 반응기에 스캐빈저로서 MMAO(2,020 μmol-Al)을 함유하는 메틸사이클로헥산(1,200 g)을 채우고 알파올레핀 단량체로서 1-헥센(560 g)을 채운 후 온도는 90℃로 설정하였다. 사슬 이동제로서 메틸사이클로헥산(5 g) 중 상기 화학식 5-4의 유기 아연 화합물(2,496 μmol)의 용액을 채우고, 이어서 메틸사이클로헥산 중 $[(C_{18}H_{37})_2N(H)Me]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1.0 eq)로 활성화시킨 상기 전이금속 화합물(12 μmol-Hf)을 함유하는 메틸사이클로헥산 용액을 주입하였다. 에틸렌 탱크의 밸브를 열어 반응기 내 압력이 25 bar가 되도록 유지시키면서 중합을 40분 동안 90 내지 120℃의 범위 내에서 수행하였다. 중합 후 에틸렌 가스를 배출하고 반응기 온도를 다시 90℃로 조정하였다.

[447] 온도가 90℃에 도달하면 메틸사이클로헥산(10 g) 중의 펜틸알릴-Li·(PMDTA) (2,600 μmol)를 첨가하였다. 교반하면서 온도를 90℃에서 30분 동안 유지시킨 후, 스티렌(104 g)을 주입하였다. 온도는 히팅 자켓을 사용하여 90 내지 100℃의 범위에서 조절하였다. 점도는 점차적으로 증가하여 5시간 이내에 거의 비가시성 상태에 도달했다. ^{1}H NMR 분광법을 통한 분석을 위해 분취량을 취하였다, 분취물의 ^{1}H NMR 분석으로부터 스티렌의 완전한 전환을 확인하였다. 스티렌의 완전한 전환 후, 2-에틸헥산산(ethylhexanoic acid) 및 에탄올을 연속적으로 주입하였다. 수득한 중합체 덩어리를 80℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[448]

[449] **실시예 2 내지 4**

[450] 반응 조건을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[451]

[452] **비교예 1**

[453] 상업적으로 입수한 SEBS로서, Kraton 사의 G1650을 사용하였다.

[454]

[455] **비교예 2**

[456] 상업적으로 입수한 SEBS로서, Kraton 사의 G1651을 사용하였다.

[457]

[458] **비교예 3**

[459] 상기 실시예 1에서 상기 화학식 5-4의 유기 아연 화합물을 사용하는 대신 다이에틸 아연을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 제조하였다.

[460]

[461] **비교예 4**

[462] Me_3SiCH_2Li(2,600 μmol, 291.4 mg)와 PMDETA(2,600 μmol, 537.3 mg)를 메틸사이클로헥산(20.7 g)에 혼합 후 상온에서 30분간 교반시켜 음이온 중합 개시제를 제조하였다.

[463] 상기 실시예 1에서 음이온 개시제로서 펜틸알릴-Li·(PMDTA)를 대신하여 상기에서 제조된 Me_3SiCH_2Li·(PMDETA)를 사용하고, 반응 조건을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 다중블록 공중합체를 제조하였다.

[464]

[465] **비교예 5**

[466] 상기 실시예 1에서 스캐빈저로서 MMAO를 대신하여 Oc_3Al(2962.1mg, 2,020 μmol-Al / 25wt% in 헥산)을 사용하고, 반응 조건을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 다중블록 공중합체를 제조하였다.

[467]

[468] [표1]

	촉매	스캐빈저		유기 아연 화합물		알파-올레핀		스티렌	중합개시제	
	투입량 (μmol)	종류	(μmol)	종류	(μmol)	종류	투입량 (g)	(g)	종류	투입량 (μmol)
실시예 1	12	MMAO	2,020	화학식 5-4	2,496	1-헥센	560	104	알릴계	2,600
실시예 2	12	MMAO	1,000	화학식 5-4	3,100	1-헥센	560	104	알릴계	2,600
실시예 3	12	MMAO	1,000	화학식 5-4	3,720	1-헥센	560	109	알릴계	3,125
실시예 4	10	MMAO	750	화학식 5-4	3,000	1-헥센	450	97	알릴계	2,600
비교예 1	상업 SEBS(G1650)									
비교예 2	상업 SEBS(G1651)									
비교예 3	10	MMAO	749	디에틸아연	3,000	1-헥센	430	100	알릴계	2,600
비교예 4	9	MMAO	488	화학식 5-4	3,000	1-헥센	280	88	실릴계	2,600
비교예 5	12	TOA	2,020	화학식 5-4	3,040	1-헥센	560	104	알릴계	2,600

[469]

[470] **실험예 1 -** 소각 X선 산란 분석법(Small Angle X-ray Scattering)

[471] 소각 X선 산란 분석(small angle X-ray scattering, SAXS)은 포항 가속기 연구소(pohang light source)의 u-SAXS beam-line 9A를 이용하여 수행하였다. 시편 형태의 시료를 샘플 홀더에 부착하였다. 해당 시료를 6.5 m SDD에서 5초간 측정하였으며, 동일 시간 동안 측정된 에어 스캐터링 인텐시티(air scattering intensity)가 배경(background)으로 사용되었다, 실험에서 획득한 2D 이미지는 빔 스톱 기준으로 원형으로 평균화되어 1D 이미지로 변환되었다. 이를 이용하여 다수 상(major phase)과 소수 상(minor phase)의 각 상(phase)을 가정하고 모델링을 진행하여 도메인 크기 및 도메인간 거리를 구하였다.

[472]

[473] [표2]

	다수 상(major phase)			소수 상(minor phase)		
	상	R (nm)	D1 (nm)	상	T (nm)	D2 (nm)
실시예 1	액상유사배열 상	18.7	52.3	층판형 상	3.4	12.8
실시예 2	액상유사배열 상	16.9	50.0	층판형 상	2.6	42.3
실시예 3	액상유사배열 상	16.7	50.7	층판형 상	3.6	40.9
실시예 4	액상유사배열 상	15.5	43.3	층판형 상	3.7	24.0
비교예 1	층판형 상	9.4	35.6	층판형 상	13.8	32.9
비교예 2	층판형 상	17.1	58.6	층판형 상	22.6	18.8
비교예 3	액상유사배열 상	24.1	67.4	층판형 상	3.6	42.1
비교예 4	액상유사배열 상	14.6	44.7	층판형 상	3.9	13.4
비교예 5	액상유사배열 상	14.1	46.3	층판형 상	3.5	35.6

[474] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예의 다중블록 공중합체는 액상유사배열 상(Liquid-like ordering phase) 및 층판형 상(Lamellar phase)을 가지면서 상기 액상유사배열 상의 도메인 크기(R)가 15.0 nm 내지 22.0 nm이고, 15.0 nm 내지 22.0 nm이고, 도메인간 거리(D1)가 40.0 nm 내지 60.0 nm이며, 상기 층판형 상의 도메인 크기(T)가 2.0 nm 내지 9.0 nm이고, 도메인간 거리(D2)가 10.0 nm 내지 50.0 nm인 조건을 만족하는 것이다. 통상적인 다중블록 공중합체를 폴리프로필렌과 혼합했을 때 용융유속이 크게 저하되어 가공성이 크게 저하되는 것과는 달리, 이와 같은 조건을 만족하는 본 발명의 다중블록 공중합체는 수지 조성물 컴파운드 제조에 이용할 경우, 폴리프로필렌과의 혼합성이 우수하여 폴리프로필렌의 유동 특성을 유지할 수 있으므로, 제조된 수지 조성물 컴파운드가 우수한 유동 특성을 발휘함으로써 높은 용융유속을 나타내도록 하여 우수한 가공성을 발휘할 수 있도록 하는 효과를 발휘할 수 있다.

[475]

[476] 수지 조성물의 제조

[477] **실시예 1A**

[478] 상기 실시예 3의 다중블록 공중합체 0.11 중량부에, 용융지수(230℃, 2.16kg)가 30 g/10 min인 폴리프로필렌(CB5230, 대한유화사제) 1 중량부를 첨가한 다음, 이축(twin screw) 압출기를 이용하여 컴파운딩하여 수지 조성물 컴파운드(compound)를 제조하였다. 이 때 온도는 180℃ 내지 200℃ 스크류 회전 속도 100 rpm의 조건으로 진행하였다.

[479]

[480] **실시예 2A**

[481] 실시예 3의 다중블록 공중합체 및 폴리프로필렌을 각각 0.25 중량부 및 1 중량부로 그 함량을 달리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1A와 마찬가지의 방법으로 수지 조성물 컴파운드를 제조하였다.

[482]

[483] **실시예 3A**

[484] 실시예 3의 다중블록 공중합체 및 폴리프로필렌을 각각 0.43 중량부 및 1 중량부로 그 함량을 달리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1A와 마찬가지의 방법으로 수지 조성물 컴파운드를 제조하였다.

[485]

[486] **실시예 4A**

[487] 실시예 3의 다중블록 공중합체를 대신하여 실시예 2의 다중블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2A와 마찬가지의 방법으로 수지 조성물 컴파운드를 제조하였다.

[488]

[489] **비교예 1 내지 3**

[490] 실시예 3의 다중블록 공중합체를 대신하여 각각 상기 비교예 1의 다중블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1A와 마찬가지의 방법으로 수지 조성물 컴파운드를 제조하였다.

[491]

[492] **비교예 4 내지 7**

[493] 실시예 3의 다중블록 공중합체를 대신하여 각각 상기 비교예 2 내지 5의 다중블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4A와 마찬가지의 방법으로 수지 조성물 컴파운드를 제조하였다

[494]

[495] **실험예**

[496] (1) 온도에 따른 응력 변화 피크의 높이(tanδ) 측정

[497] 동적기계분석(dynamic mechanical analysis, DMA)으로 얻어진 온도(x축)에 따른 손실 탄젠트(tanδ)(y축)의 변화량을 나타낸 그래프에서 온도 -80℃ 내지 40℃의

범위에서 tanδ 값이 최대일 때의 y 값을 측정하였다.

[498] DMA로 1Hz, 0.1% strain으로 -90℃ 내지 100℃의 범위에서 손실 탄성률(Loss modulus, 저장 탄성률(Storage modulus), 응력변화(tan delta) 값을 측정하였다.

[499]

[500] (2) 분산상의 반경(Rv) 측정

[501] 수지 조성물의 SEM 이미지(image)에서 분산상의 반경을 측정할 수 있다. 측정한 분산상의 반경의 가우시안 분포로부터 Rv 값을 얻었다.

[502]

[503] (3) 응력변화 피크(tan delta peak) 온도 측정

[504] 유리전이온도(Tg)는 고분자의 물성, 가공성과 관련된 물질의 기본적인 지표이며, tan delta peak 값이 나타나는 온도가 고분자의 유리전이온도(Tg)와 유사한 경향이 있다. 본 명세서에서는 tan delta peak 온도 값을 활용하였다.

[505]

[506] (4) 저온충격강도 측정

[507] 실시예 1A 내지 6A 및 비교예 1A 내지 6A의 수지 조성물 각각을 6 bar의 압력에서 10초간 210℃의 몰드에 주입하여 ASTM D256에 근거하여 63.5 mm×10.16 mm×3.2 mm 크기의 노치 타입(notched type) 형태로 성형하였다. 제조된 시편으로부터 ASTM D256에 의거하여 Tinius olsen 사의 Izod impact machine model 104를 사용하여 0.944 kg 하중의 펜듈럼(pendulum)을 달아 저온(-30℃)에서의 충격강도를 측정하였다.

[508] 구체적으로 저온(-30℃ 충격강도는 상기 제조된 시편을 -30℃로 설정된 저온 챔버에 넣고, -30℃에 12시간 이상 시편을 노출시킨 후, 저온 챔버에서 꺼내어 3초 이내로 충격강도를 측정하였다.

[509]

[510] (5) 용융속도 (MFR, 230℃, 2.16 kg)의 측정

[511] 상기 실시예 2A 및 4A 내지 6A와, 비교예 2A, 4A 및 6A에서 각각 제조된 수지 조성물 컴파운드를 회수하여 ASTM-D 1238에 따라 MFR(230℃, 2.16 kg)을 측정하였다.

[512]

[513] [표3]

	수지 조성물	혼합비 (중량비)	Rv (㎛)	Tg (℃)	tan δ 피크의 높이	저온(-30℃)충격 강도 (kgf·m/m)
실시예 1A	PP/실시예 3	1:0.11	0.21	-52	0.05	4.52
실시예 2A	PP/실시예 3	1:0.25	0.25	-54	0.07	8.95
실시예 3A	PP/실시예 3	1:0.43	0.23	-52	0.08	13.64
실시예 4A	PP/실시예 2	1:0.25	0.24	-54	0.08	9.02
실시예 5A	PP/실시예 1	1:0.25	0.25	-55	0.07	8.25
실시예 6A	PP/실시예 4	1:0.25	0.27	-49	0.11	7.81
비교예 1A	PP/비교예 2	1:0.11	0.28	-43	0.05	3.74
비교예 2A	PP/비교예 2	1:0.25	0.31	-54	0.05	5.64
비교예 3A	PP/비교예 2	1:0.43	0.28	-52	0.06	8.46
비교예 4A	PP/비교예 3	1:0.25	1.13	-41	0.03	2.76
비교예 5A	PP/비교예 4	1:0.25	0.71	-43	0.05	5.22
비교예 6A	PP/비교예 5	1:0.25	0.86	-50	0.04	4.13

[514] 상기 표 3을 참조하면, 실시예의 수지 조성물은 비교예의 수지 조성물과 비교할 때 같은 양의 다중블록 공중합체를 포함할 경우, 현저히 우수한 저온충격강도를 나타냄을 확인할 수 있다. 구체적으로 실시예 1A의 수지 조성물은 비교예 1A의 수지 조성물에 비해, 실시예 2A 및 4A 내지 6A의 수지 조성물은 비교예 2A 및 4A 내지 6A의 수지 조성물에 비해, 실시예 3A의 수지 조성물은 비교예 3A의 수지 조성물에 비해 같은 양의 다중블록 공중합체 함량을 가짐에도 현저히 높은 저온

충격강도를 발휘함을 확인할 수 있다. 또한, 실시예의 수지 조성물은 동등한 함량의 다중블록 공중합체를 포함하는 비교예의 수지 조성물과 비교할 때 충격 분산 및 흡수 효과가 더욱 우수함을 확인할 수 있다.

[515] 상기 실시예의 수지 조성물은 비교예의 수지 조성물에 비해 상대적으로 작은 분산상의 반경(Rv) 값을 가져 더욱 우수한 분산 특성을 나타냄을 확인할 수 있고, 또한 상기 실시예의 수지 조성물은 비교예의 수지 조성물에 비해 상대적으로 큰 값의 tan δ를 가져 더욱 우수한 충격 분산 및 흡수 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[516] 특히, 실시예의 수지 조성물은 비교예의 수지 조성물과 비교할 때, 같은 양의 다중블록 공중합체를 포함할 경우 현저히 높은 저온 충격강도를 발휘하면서도 하기 표 4에서 확인할 수 있는 바와 같이 현저히 높은 값의 용융유속을 나타낸다.

[517] [표4]

	다중블록 공중합체	PP:다중블록 공중합체 (중량비)	MFR(230℃, 2.16 kg)
실시예 2A	실시예 3	1:0.25	22.7
실시예 4A	실시예 2	1:0.25	22.5
실시예 5A	실시예 1	1:0.25	23.7
실시예 6A	실시예 4	1:0.25	21.2
비교예 2A	비교예 2	1:0.25	16.9
비교예 4A	비교예 3	1:0.25	16.6
비교예 6A	비교예 5	1:0.25	19.4

[518] 상기 표 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 다중블록 공중합체를 포함하는 실시예 2A 및 4A 내지 6A의 수지 조성물은 비교예 2, 3 및 5의 다중블록 공중합체를 포함하는 비교예 2A, 4A 및 6A의 수지 조성물에 비해 현저히 높은 용융유속 값을 나타낸다.

[519] 이와 같이, 본 발명의 다중블록 공중합체를 폴리프로필렌과 함께 포함하는 본 발명의 수지 조성물은 본 발명 특유의 다중블록 공중합체를 포함함으로써 우수한 가공성을 가지면서도 현저히 우수한 저온충격강도를 나타낼 수 있음을

확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리스티렌계 블록 및 에틸렌 유래 반복단위 및 알파올레핀계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 폴리올레핀계 블록을 포함하는 다중블록 공중합체로서,
상기 다중블록 공중합체는 액상유사배열 상 (Liquid-like ordering phase) 및 층판형 상 (Lamellar phase)을 가지며,
상기 액상유사배열 상은 도메인 크기(R)가 15.0 nm 내지 22.0 nm이고, 도메인간 거리(D1)가 40.0 nm 내지 60.0 nm이며,
상기 층판형 상은 도메인 크기(T)가 2.0 nm 내지 9.0 nm이고, 도메인간 거리(D2)가 10.0 nm 내지 50.0 nm이며, 상기 도메인 크기 및 거리는 소각 X선 산란 분석법(Small Angle X-ray Scattering)에 의해 측정되는 것인 다중블록 공중합체.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 다중블록 공중합체는 상기 액상유사배열 상 (Liquid-like ordering phase)을 다수 상(major phase)으로 가지고, 상기 층판형 상 (Lamellar phase)을 소수 상(minor phase)으로 가지는, 다중블록 공중합체.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 알파올레핀계 단량체는 탄소수 5 내지 20의 알파올레핀계 단량체인 다중블록 공중합체.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 알파올레핀계 단량체는 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센(1-decene), 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디에틸-1-헥센 및 3,4-디메틸-1-헥센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 다중블록 공중합체.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 다중블록 공중합체는 상기 액상유사배열 상의 도메인 크기(R)가 15.0 nm 내지 20.0 nm인 것인 다중블록 공중합체.

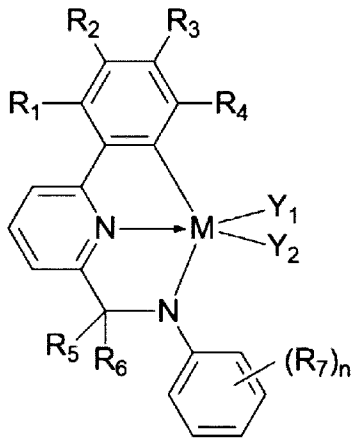
[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 다중블록 공중합체는 상기 액상유사배열 상의 도메인간 거리(D1)가 43.0 nm 내지 56.0 nm인 것인 다중블록 공중합체.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 다중블록 공중합체는 상기 층판형 상의 도메인 크기(T)가 2.0 nm 내지 5.0 nm인 것인 다중블록 공중합체.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 다중블록 공중합체는 상기 층판형 상의 도메인간 거리(D2)가 12.0 nm 내지 43.0 nm인 것인 다중블록 공중합체.

[청구항 9] (S1) 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 유기아연 화합물을 사슬 이동제로 에틸렌 및 알파올레핀계 단량체를 반응시켜, 폴리올레핀계 블록을 제조하는 단계; 및
(S2) 음이온 중합 개시제 존재 하에, 방향족 비닐계 단량체를 상기 폴리올레핀계 블록과 반응시켜, 다중블록 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 제 1 항의 다중블록 공중합체의 제조방법.

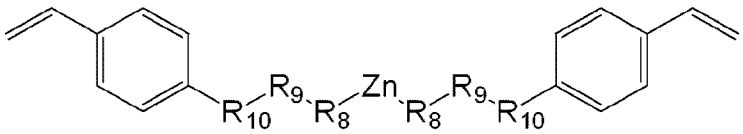
[청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 전이금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 다중블록 공중합체의 제조방법:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,
M은 Ti, Zr 또는 Hf이고,
R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 이 중 인접한 둘 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;
R_5 및 R_6는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 상기 치환은 탄소수 1 내지 12의 알킬기에 의해 치환되는 것이고;
R_7은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고;
n은 1 내지 5이고;
Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 할로겐기, 치환 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 5 내지

20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 탄소수 5 내지 20의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 탄소수 5 내지 20의 아릴싸이오기, 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 탄소수 5 내지 20의 아릴실릴기, 히드록시기, 아미노기, 싸이오기, 실릴기, 시아노기, 또는 나이트로기이다.

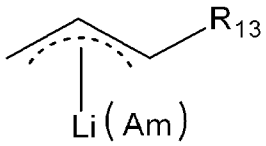
[청구항 11] 제 9 항에 있어서,
상기 유기아연 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 것인 다중블록 공중합체의 제조방법:
[화학식 5]



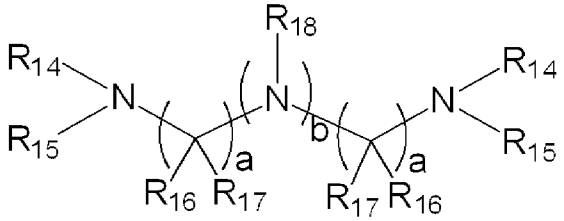
상기 화학식 5에서,
R_8 및 R_{10}은 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 $-SiR_{11}R_{12}-$이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[청구항 12] 제 9 항에 있어서,
상기 음이온 중합 개시제는 알릴기를 함유하는 알킬리튬 화합물을 포함하고, 상기 알릴기가 리튬과 결합된 것인 다중블록 공중합체의 제조방법.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 알킬리튬 화합물은 하기 화학식 11로 표시되는 것인 다중블록 공중합체의 제조방법:
[화학식 11]



상기 화학식 11에서,
R_{13}은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,
A는 하기 화학식 12로 표시되는 아민계 화합물이며,
[화학식 12]



상기 화학식 11에서,
R_{14} 내지 R_{18}은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,
a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, 상기 a 및 b는 동시에 0이 아니다.

[청구항 14] 폴리프로필렌 및 제 1 항의 다중블록 공중합체를 포함하는 열가소성 수지조성물.

[청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 폴리프로필렌 및 다중블록 공중합체를 1:0.1 내지 1:9의 중량비로 포함하는 열가소성 수지 조성물.

[청구항 16] 제 14 항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 하기 조건 a) 내지 c)를 만족하는 것인 열가소성 수지 조성물:
a) 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 응력 변화(Tan delta) 피크의 높이가 0.02 내지 0.13;
b) 분산상의 반경(Rv)이 0.10 ㎛ 내지 0.50 ㎛; 및
c) 유리전이온도(Tg)가 -60℃ 내지 -30℃.

[청구항 17] 제 16 항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 상기 b) 분산상의 반경(Rv)이 0.10 ㎛ 내지 0.27 ㎛을 만족하는 열가소성 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/014838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/12(2006.01)i; **C08L 53/00**(2006.01)i; **C08F 297/02**(2006.01)i; **C08F 212/08**(2006.01)i; **C08F 210/14**(2006.01)i; **C08F 4/64**(2006.01)i; **C08F 4/46**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 23/12(2006.01); A61K 31/7072(2006.01); C07F 3/06(2006.01); C08K 5/053(2006.01); C08L 101/00(2006.01); C08L 23/06(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 촉매(catalyst), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리스티렌(polystyrene), 공중합체(copolymer), 그리나드 시약(grignard reagent), 열가소성 수지(thermoplastic resin)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LEE, J. C. et al. Styrene moiety-carrying diorganozinc compound preparation for polystyrene-poly(ethylene-co-1-hexene)-polystyrene triblock copolymer production. Macromolecules. 2020, vol. 53, no. 17, pp. 7274-7284 (inner pp. A-K), supporting information (inner pp. 1-12). See abstract; inner pages E and F; tables 1 and 2; formulas 1 and 2; and supporting information, inner page 2.	1-17
Y	WO 2008-112133 A2 (CORNELL UNIVERSITY) 18 September 2008 (2008-09-18) See claims 4 and 7; and page 13.	1-17
Y	KR 10-2013-0064734 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 18 June 2013 (2013-06-18) See abstract; claims 1 and 3; and paragraphs [0029], [0150] and [0486].	14-17
A	KIM, D. H. et al. Preparation of polystyrene–polyolefin multiblock copolymers by sequential coordination and anionic polymerization. RSC Adv. 2017, vol. 7, pp. 5948-5956. See pages 5948-5955; table 2; and formulas 2 and 3.	1-17

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 January 2023	**17 January 2023**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KIM, C. S. et al. Polystyrene chain growth from di-end-functional polyolefins for polystyrene-polyolefin-polystyrene block copolymers. Polymers. 2017, vol. 9, no. 10, thesis no. 481, pp. 1-14. See abstract; page 6; table 1; and formulas 2 and 3.	1-17
A	KR 10-1848781 B1 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 17 April 2018 (2018-04-17) See entire document.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/014838

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2008-112133 A2	18 September 2008	WO 2008-112133 A3	06 November 2008
KR 10-2013-0064734 A	18 June 2013	AU 2005-224257 A1	29 September 2005
		AU 2005-224258 A1	29 September 2005
		AU 2005-224258 B2	02 September 2010
		AU 2005-224259 A1	29 September 2005
		AU 2005-224259 B2	09 September 2010
		AU 2006-225106 A1	21 September 2006
		AU 2006-227344 A1	28 September 2006
		AU 2006-227347 A1	28 September 2006
		AU 2006-227348 A1	28 September 2006
		AU 2006-227349 A1	28 September 2006
		AU 2006-227350 A1	28 September 2006
		AU 2006-227350 B2	03 November 2011
		AU 2006-227351 A1	28 September 2006
		AU 2006-227352 A1	28 September 2006
		AU 2006-227353 A1	28 September 2006
		AU 2006-227353 B2	17 November 2011
		BR 112012024303 B1	04 February 2020
		CA 2557870 A1	29 September 2005
		CN 101356206 A	28 January 2009
		CN 101365733 A	11 February 2009
		EP 1716190 A2	02 November 2006
		EP 1716190 B1	31 December 2008
		EP 1727840 A1	06 December 2006
		EP 1727840 B1	24 October 2012
		EP 1727841 A2	06 December 2006
		EP 1727841 B1	17 March 2010
		EP 1735360 A1	27 December 2006
		EP 1735360 B1	11 September 2013
		EP 1858937 A2	28 November 2007
		EP 1858937 B1	25 September 2019
		EP 1858941 A2	28 November 2007
		EP 1858941 B1	12 January 2011
		EP 1858942 A2	28 November 2007
		EP 1858942 B1	13 April 2016
		EP 1858943 A2	28 November 2007
		EP 1858943 B1	16 February 2011
		EP 1858944 A2	28 November 2007
		EP 1858944 B1	20 July 2011
		EP 1858945 A2	28 November 2007
		EP 1858945 B1	24 April 2019
		EP 1858946 A2	28 November 2007
		EP 1858946 B1	25 April 2018
		EP 1858960 A1	28 November 2007
		EP 1858960 B1	27 April 2011
		EP 1858962 A2	28 November 2007
		EP 1858962 B1	14 November 2018
		EP 1858971 A2	28 November 2007
		EP 1858971 B1	24 April 2019
		EP 1859012 A1	28 November 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/014838

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				EP	1859012	B1	27 April 2011
				EP	1859083	A2	28 November 2007
				EP	1859083	B1	18 January 2012
				EP	1861441	A2	05 December 2007
				EP	1861441	B1	31 May 2017
				EP	1861454	A1	05 December 2007
				EP	1861454	B1	20 February 2019
				EP	1869095	A2	26 December 2007
				EP	1869095	B1	27 April 2011
				EP	1871815	A2	02 January 2008
				EP	1871815	B1	25 November 2009
				EP	1871816	A2	02 January 2008
				EP	2553014	A1	06 February 2013
				EP	2553014	B1	11 July 2018
KR	10-1848781	B1	17 April 2018	CN	110475795	A	19 November 2019
				CN	110475795	B	08 April 2022
				CN	114369105	A	19 April 2022
				CN	114380961	A	22 April 2022
				EP	3590983	A1	08 January 2020
				JP	2020-512470	A	23 April 2020
				JP	2021-021079	A	18 February 2021
				JP	2021-021080	A	18 February 2021
				JP	6789409	B2	25 November 2020
				JP	7101738	B2	15 July 2022
				KR	10-1829382	B1	20 February 2018
				US	11292863	B2	05 April 2022
				US	2020-0031978	A1	30 January 2020
				WO	2018-182174	A1	04 October 2018

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/014838

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 23/12(2006.01)i; **C08L 53/00**(2006.01)i; **C08F 297/02**(2006.01)i; **C08F 212/08**(2006.01)i; **C08F 210/14**(2006.01)i; **C08F 4/64**(2006.01)i; **C08F 4/46**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 23/12(2006.01); A61K 31/7072(2006.01); C07F 3/06(2006.01); C08K 5/053(2006.01); C08L 101/00(2006.01); C08L 23/06(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), Google & 키워드: 촉매(catalyst), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리스티렌(polystyrene), 공중합체(copolymer), 그리나드 시약(grinard reagent), 열가소성 수지(thermoplastic resin)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	LEE, J. C. 등, "Styrene moiety-carrying diorganozinc compoundpreparation for polystyrene-poly(ethylene-co-1-hexene)-polystyrene triblock copolymer production", Macromolecules, 2020, 53권, 17호, 페이지 7274-7284 (내부페이지 A-K),supporting information (내부페이지 1-12) 초록; 내부페이지 E, F; 표 1, 2; 도식 1, 2; supporting information, 내부페이지 2	1-17
Y	WO 2008-112133 A2 (CORNELL UNIVERSITY) 2008.09.18 청구항 4, 7; 페이지 13	1-17
Y	KR 10-2013-0064734 A (다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨) 2013.06.18 요약; 청구항 1, 3; 단락 [0029], [0150], [0486]	14-17
A	KIM, D. H. 등, "Preparation of polystyrene–polyolefin multiblock copolymers by sequential coordination and anionic polymerization", RSC Adv., 2017, 7권, 페이지 5948-5956 페이지 5948-5955; 표 2; 도식 2, 3	1-17
A	KIM, C. S. 등, "Polystyrene chain growth from di-end-functional polyolefins for polystyrene-polyolefin-polystyrene block copolymers", Polymers, 2017, 9권, 10호, 논문 번호 481, 페이지 1-14 초록; 페이지 6; 표 1; 도식 2, 3	1-17

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2023년01월16일(16.01.2023)	**2023년01월17일(17.01.2023)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/014838

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1848781 B1 (아주대학교산학협력단) 2018.04.17 전문	1-17

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/014838

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2008-112133 A2	2008/09/18	WO 2008-112133 A3	2008/11/06
KR 10-2013-0064734 A	2013/06/18	AU 2005-224257 A1	2005/09/29
		AU 2005-224258 A1	2005/09/29
		AU 2005-224258 B2	2010/09/02
		AU 2005-224259 A1	2005/09/29
		AU 2005-224259 B2	2010/09/09
		AU 2006-225106 A1	2006/09/21
		AU 2006-227344 A1	2006/09/28
		AU 2006-227347 A1	2006/09/28
		AU 2006-227348 A1	2006/09/28
		AU 2006-227349 A1	2006/09/28
		AU 2006-227350 A1	2006/09/28
		AU 2006-227350 B2	2011/11/03
		AU 2006-227351 A1	2006/09/28
		AU 2006-227352 A1	2006/09/28
		AU 2006-227353 A1	2006/09/28
		AU 2006-227353 B2	2011/11/17
		BR 112012024303 B1	2020/02/04
		CA 2557870 A1	2005/09/29
		CN 101356206 A	2009/01/28
		CN 101365733 A	2009/02/11
		EP 1716190 A2	2006/11/02
		EP 1716190 B1	2008/12/31
		EP 1727840 A1	2006/12/06
		EP 1727840 B1	2012/10/24
		EP 1727841 A2	2006/12/06
		EP 1727841 B1	2010/03/17
		EP 1735360 A1	2006/12/27
		EP 1735360 B1	2013/09/11
		EP 1858937 A2	2007/11/28
		EP 1858937 B1	2019/09/25
		EP 1858941 A2	2007/11/28
		EP 1858941 B1	2011/01/12
		EP 1858942 A2	2007/11/28
		EP 1858942 B1	2016/04/13
		EP 1858943 A2	2007/11/28
		EP 1858943 B1	2011/02/16
		EP 1858944 A2	2007/11/28
		EP 1858944 B1	2011/07/20
		EP 1858945 A2	2007/11/28
		EP 1858945 B1	2019/04/24
		EP 1858946 A2	2007/11/28
		EP 1858946 B1	2018/04/25
		EP 1858960 A1	2007/11/28
		EP 1858960 B1	2011/04/27
		EP 1858962 A2	2007/11/28
		EP 1858962 B1	2018/11/14
		EP 1858971 A2	2007/11/28
		EP 1858971 B1	2019/04/24
		EP 1859012 A1	2007/11/28

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/014838

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		EP 1859012 B1	2011/04/27
		EP 1859083 A2	2007/11/28
		EP 1859083 B1	2012/01/18
		EP 1861441 A2	2007/12/05
		EP 1861441 B1	2017/05/31
		EP 1861454 A1	2007/12/05
		EP 1861454 B1	2019/02/20
		EP 1869095 A2	2007/12/26
		EP 1869095 B1	2011/04/27
		EP 1871815 A2	2008/01/02
		EP 1871815 B1	2009/11/25
		EP 1871816 A2	2008/01/02
		EP 2553014 A1	2013/02/06
		EP 2553014 B1	2018/07/11
KR 10-1848781 B1	2018/04/17	CN 110475795 A	2019/11/19
		CN 110475795 B	2022/04/08
		CN 114369105 A	2022/04/19
		CN 114380961 A	2022/04/22
		EP 3590983 A1	2020/01/08
		JP 2020-512470 A	2020/04/23
		JP 2021-021079 A	2021/02/18
		JP 2021-021080 A	2021/02/18
		JP 6789409 B2	2020/11/25
		JP 7101738 B2	2022/07/15
		KR 10-1829382 B1	2018/02/20
		US 11292863 B2	2022/04/05
		US 2020-0031978 A1	2020/01/30
		WO 2018-182174 A1	2018/10/04